

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
(CBI)

DEPARTAMENTO DE ENERGÍA

**“MODELADO DE REACTOR DE LECHO FIJO PARA
LA REFORMACIÓN DE ETANOL CON CO₂”**

T E S I S

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE PROCESOS

PRESENTA: I.Q.P. IVÁN RAMOS SÁNCHEZ

*DIRECTOR DE TESIS: DR. JOSÉ LUIS CONTRERAS LARIOS,
JEFE DE LA SECCIÓN DE PROCESOS DE LA INDUSTRIA
QUÍMICA, UAM-AZCAPOTZALCO*

CO-ASESOR: M. EN.C. ISRAEL PALA ROSAS

AGRADECIMIENTOS

Agradezco primeramente a **Dios** porque me ha dotado de salud, de bienestar y de todas las oportunidades que hoy disfruto, y nunca podré tener las suficientes palabras para agradecerle, por tantos favores recibidos, pues reconozco que es el único ser digno de toda la alabanza.

Agradezco a mi **Salvador Jesucristo**, pues por su enseñanza hoy conozco a Dios, y ha sido mi más grande amigo, y mi maestro, ya que ha estado conmigo cuando más lo he necesitado.

Agradezco al Excelentísimo **Apóstol de Jesucristo Naasón Joaquín García**, pues ha cuidado de mí con mucho cariño, enseñándome e inspirándome siempre a seguir adelante, con su voz y ejemplo, pues mi deseo más ferviente es ser una sonrisa en su rostro.

Agradezco al **Gobierno de los Estados Unidos Mexicanos**, que por medio del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), me han brindado el apoyo económico para la realización de este proyecto.

Agradezco a mis **Padres**, por apoyarme incondicionalmente y creer en mí, y es preciso decir que estoy orgulloso de ellos.

Agradezco al **Dr. José Luis Contreras Larios**, Jefe del Área de Procesos de la Industria Química, e Investigador y Docente de la Universidad Nacional Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Quién me ha apoyado académica, moral y económicamente para culminar este trabajo. Por sus consejos y desinteresada amistad. Asimismo al Coordinador del Posgrado, el **Dr. Héctor Puebla Núñez** por su ayuda en los trámites de ingreso y titulación.

Agradezco a mis compañeros del Posgrado en Ingeniería de Procesos, **Alberto Hernández Aguirre, Brenda María Pérez Lugo, Dulce Vázquez Santillán y Dante Mora Mariano**. Quienes me apoyaron con su amistad y consejos de toda índole. Gracias por todo Amigos.

Agradezco a los compañeros del Laboratorio de Catálisis y Materiales, por su apoyo y por su amistad, la cual me llevo con mucho Cariño.

ÍNDICE TEMÁTICO

Capítulo 1.-Introducción	10
1.1.-Resumen.....	10
1.2.-Motivación	12
1.3.-Justificación.....	14
1.4.-Estado del Arte.....	16
1.4.1.-Antecedentes.....	16
1.4.2.-Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno.....	17
1.4.3.-Obtención y usos del hidrógeno.....	18
1.4.4.-Propiedades fisicoquímicas del Dióxido de Carbono.....	19
1.4.5.-Obtención y usos de Dióxido de carbono	20
1.5.-Hipótesis.....	23
1.6.-Objetivos	23
1.6.1.-Objetivo general.....	23
1.6.2.-Objetivos específicos	23
 Capítulo 2.-Marco teórico	 24
2.1.-Procesos de Obtención de hidrógeno.....	24
2.1.1.-Electrólisis.....	24
2.1.2.-Método termoquímico	26
2.1.3.-Fotoelectrólisis	27
2.1.4.-Oxidación parcial de hidrocarburos (POX y ATR)	28
2.1.5.-Gasificación de carbón	29
2.1.6.-Reformación de metano con vapor (SMR)	30
2.1.7.-Comparativa de tecnologías (POX, ATR y SMR)	31
2.2.-Reformación húmeda de Etanol (SRE).....	32
2.2.1.-Catalizadores empleados para reformación húmeda.....	35
2.3.-Reformación seca de Etanol (DRE)	37
2.3.1.-Catalizadores empleados para reformación seca.....	39
2.4.-Hidrotalcitas	40
2.5.-Agentes aglomerantes (Binders)	42
2.6.-Reactores Tubulares	43

Capítulo 3.-Metodología y Materiales	45
3.1.-Síntesis de Catalizador Ni-Co-Hidrotalcita	46
3.2.-Síntesis del Binder	48
3.3.-Caracterización del catalizador.....	49
3.3.1.-Fisisorción de nitrógeno	49
3.3.2.-Difracción de rayos X (XRD).....	50
3.3.3.-Termoreducción programada (TPR).....	51
3.3.4.-Oxidación a temperatura programada (TPO)	53
3.3.5.-Microscopía electrónica de transmisión (SEM).....	54
3.4.-Formulación de gránulos catalíticos	55
3.5.-Modelado en 2D de reactor tubular en estado estacionario	57
3.5.1.-Balance de masa	57
3.5.2.-Balance de energía.....	59
3.6.-Transferencia de Calor y masa	60
3.6.1.-Factor de efectividad no isotérmico.....	60
3.7.-Resolución numérica de Ecuaciones Diferenciales Parciales.....	63
3.7.1.-Método de diferencias finitas.....	63
3.8.-Propiedades de transporte.....	65
3.8.1.-Difusividad efectiva.....	65
3.8.2.-Conductividad térmica efectiva.....	67
3.9.-Termodinámica del equilibrio químico.....	68
3.10.-Evaluación catalítica	70
3.10.1.-Procedimiento experimental.....	71
 Capítulo 4.-Resultados	 75
4.1.-Catalizador bimetalico	75
4.2.-Caracterización de catalizador.....	76
4.2.1.-Fisisorción de nitrógeno	78
4.2.2.-Difracción de rayos X (XRD).....	79
4.3.-Propiedades de transporte.....	80
4.3.1.-Difusividad efectiva.....	80
4.3.2.-Conductividad térmica efectiva.....	82
4.4.-Termodinámica del equilibrio químico.....	84

4.4.1.-Determinación de la Constante de equilibrio químico	84
4.4.2.-Determinación de la Conversión al equilibrio.....	85
4.5.-Simulación matemática	85
4.5.1.-Perfiles de Conversión y Temperatura a 500°C.....	86
4.5.2.-Perfiles de Conversión y Temperatura a 600°C	87
4.5.3.-Perfiles de Conversión y Temperatura a 700°C.....	89
Capítulo 5.-Validación del modelo propuesto	90
5.1.-Perfiles de Conversión y Temperatura experimentales.....	90
5.1.1.-Selectividad experimental	90
5.2.-Porcentaje de error entre datos experimentales y de simulación.....	91
5.2.1.-Porcentaje de error a 500°C.....	91
5.2.2.-Porcentaje de error a 600°C	92
5.2.3.- Porcentaje de error a 700°C	93
Capítulo 6.-Conclusiones	96
6.1.-Conclusiones	96
Apéndices.....	100
Referencias bibliográficas	125

ÍNDICE DE FIGURAS

- Figura 1.1. Productos derivados del gas de síntesis ^[4]
- Figura 1.2. Algunos procesos de producción de hidrógeno ^[31]
- Figura 1.3.- Diagrama de fases del CO₂ ^[32]
- Figura 2.1.- Diagrama de flujo del proceso de electrólisis alcalina ^[31]
- Figura 2.2.- Diagrama de flujo de proceso electroquímico del ciclo Yodo-Azufre ^[31]
- Figura 2.3.- Representación de celda fotoelectroquímica ^[31]
- Figura 2.5.- Proceso de oxidación parcial de hidrocarburos *Texaco Petroleum Company*® (2002) ^[42]
- Figura 2.6.-Esquema de proceso de reformación húmeda de metano ^[44]
- Figura 2.7. Catalizadores empleados para la reformación de hidrocarburos (Ivan R. Cervantes 2016)^[56]
- Figura 2.8. Número de publicaciones del 2000 – 2014, “Dry Reforming and Reverse WGS”
- Figura 2.10. Estructura laminar tipo Hidrotalcita (Anabel Figueroa, 2014)^[57]
- Figura 2.11. Mecanismo de formación de geles ^[53]
- Figura 2.12. Elemento diferencial de volumen del reactor ^[30]
- Figura 3.1. Síntesis de catalizador Ni-Co-Hidrotalcita ^[18].
- Figura 3.2. Envejecimiento del catalizador Ni-Co-Hidrotalcita.
- Figura 3.3. Gel de ácido metasilícico (H₂SiO₃).
- Figura 3.4. Síntesis de ácido metasilícico ^[32].
- Figura 3.5. Síntesis de Bohemita ^[32].
- Figura 3.6. Gel de Bohemita ^[32].
- Figura 3.7. Clasificación de isothermas de adsorción (*J.C.Smith 1991*).
- Figura 3.8. Interacción de haz de electrones con la muestra
- Figura 3.9. Equipo de ensayos universales marca UNITED Modelo SSTM-1®. Departamento de Ingeniería de los Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco
- Figura 3.10. Elemento anular en un reactor catalítico de lecho fijo (*J.C.Smith 1991*) ^[65]
- Figura 3.11, Factor de efectividad no isotérmico para reacciones de primer orden ^[65].
- Figura 3.12. Mallado para el método explícito de diferencias finitas (T. Sauer) ^[68].
- Figura 3.13. Diagrama de flujo de instalación para evaluación de reformación seca de etanol
- Figura 3.14. Esquema de equipo de evaluación de reformación seca de etanol

Figura 3.15. Procedimiento experimental simplificado para reformación seca de etanol

Figura 3.16. Reactor integral para evaluación de gránulos catalíticos [58]

Figura 3.17. Reactor integral para evaluación de gránulos catalíticos [58]

Figura 4.1. Catalizador gelificado 10%Ni-4.5%Co-HDT

Figura 4.2. Catalizador en forma de pellets de 1/8" antes de calcinar 100°C

Figura 4.3. Catalizador en forma de pellets de 1/8" después de calcinar a 500°C

Figura 4.4. Isotherma de Adsorción

Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro

Figura 4.6. Patrones de difracción, XRD.

Figura 4.7. Difusividad global (D_{AB}) VS Temperatura (°C)

Figura 4.8. Difusividad Knudsen (D_K) VS Temperatura (°C)

Figura 4.8. Difusividad Efectiva (D_{eff}) VS Temperatura (°C)

Figura 4.9. Conductividad térmica fase fluida (K_G) VS Temperatura (°C)

Figura 4.10. Conductividad térmica fase sólida (K_S) VS Temperatura (°C)

Figura 4.11. Conductividad efectiva (K_{eff}) VS Temperatura (°C)

Figura 4.12. $\ln(K_{eq})$ vs Temperatura

Figura 4.13. %Conversión al equilibrio vs Temperatura

Figura 4.14. Perfil de conversión bidimensional a 500°C

Figura 4.15. Perfil de temperatura bidimensional a 500°C

Figura 4.16. Perfil de conversión bidimensional a 600°C

Figura 4.17. Perfil de Temperatura bidimensional a 600°C

Figura 4.18. Perfil de conversión bidimensional a 700°C

Figura 4.19. Perfil de Temperatura bidimensional a 700°C

Figura 4.20. Validación de perfil de conversión a 500°C

Figura 4.21. Validación de perfil de conversión a 600°C

Figura 4.22. Validación de perfil de conversión a 700°C

Figura 4.23. Validación de perfil de conversión a 700°C

Figura 4.24. Validación de Perfil de temperaturas 700°C

Figura 4.25. Selectividad experimental a 500°C

Figura 4.26. Selectividad experimental a 600°C

Figura 4.27. Selectividad experimental a 700°C

Figura A.1. Isotherma de adsorción de muestra 90%Binder-10%Catalizador

Figura A.2. Isotherma de adsorción de muestra 80%Binder-20%Catalizador

Figura A.3. Isotherma de adsorción de muestra 80%Binder-20%Catalizador

Figura A.4. Isotherma de adsorción de muestra 70%Binder-30%Catalizador

Figura A.5. Isotherma de adsorción de muestra 50%Binder-50%Catalizador

Figura A.6. Isotherma de adsorción de muestra 60%Binder-40%Catalizador

Figura A.7. Distribución de diámetro de poro en muestras de catalizador

Figura A.8. Mallado solución para resolución de PDE

Figura A.9. Puntos usados para resolución de PDE

Figura A.10. Barrido de temperatura en reactor diferencial (600-800°C)

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1. Emisiones globales de CO₂ en millones de toneladas anuales en distintos ámbitos industriales ^[3].

Tabla 1.2. Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno ^[28].

Tabla 1.3. Producción cautiva del hidrógeno en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Tabla 1.4. Producción indirecta del hidrógeno en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Tabla 1.5. Producción mercantil en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Tabla 1.6. Producción total en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Tabla 1.7. Propiedades fisicoquímicas del Dióxido de Carbono ^[28].

Tabla 2.1. Comparación de tecnologías para producción de H₂ ^[31].

Tabla 2.2. Comparativa de condiciones de operación ^[41].

Tabla 2.3. Catalizadores empleados en reformación seca de metano ^[17]

Tabla 3.1. Clasificación de isothermas de adsorción

Tabla 3.2. Resistencia a la ruptura para mezclas de SiO₂-Al₂O₃ ^[60]

Tabla 3.3. Descripción de equipos para reacción de reformación seca de etanol

Tabla 4.1. Resistencia mecánica de gránulos catalíticos

Tabla 4.2. Propiedades estructurales de catalizadores con mezcla Binder.

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos para modelo de ley de potencias.

Tabla 4.4. Porcentaje de error experimental y calculado 500°C

Tabla 4.5. Porcentaje de error experimental y calculado 600°C

Tabla 4.6. Porcentaje de error experimental y calculado 700°C

Tabla A.1. Cálculo de volúmenes atómicos

Tabla A.2. Cálculo de coeficientes de difusividad efectiva

Tabla A.3. Parámetros termodinámicos requeridos para conductividad térmica de mezcla gaseosa.

Tabla A.4. Resultados para el cálculo de viscosidad por componente.

Tabla A.5. Resultados para el cálculo de conductividad térmica de gas por componente.

Tabla A.6. Resultados para Viscosidad de mezcla.

Tabla A.7. Resultados para conductividad de mezcla.

Tabla A.8. Resultados para conductividad de sólidos y conductividad térmica efectiva.

Tabla A.9. Balance de masa en función del grado de avance de la reacción.

Tabla A.10. Resultados para la constante de equilibrio a distintas temperaturas

Tabla A.11. Resultados experimentales a 500°C

Tabla A.12. Resultados experimentales a 600°C

Tabla A.13. Resultados experimentales a 700°C

Tabla A.11. Código de colores

Tabla A.12. Parámetros para el cálculo de la presión de vapor del etanol

Tabla A.13. Parámetros para el cálculo de flujo molar etanol

Tabla A.14. Parámetros para el cálculo de relación de alimentación

Tabla A.15. Condiciones de reacción en reactor integral

Tabla A.16. factores de efectividad

Capítulo I: Introducción

1.1.-Resumen

En el presente trabajo se ha fijado la atención en cómo resolver uno de los grandes problemas que posee la civilización humana en todos los estratos sociales en el siglo XXI. Que es la emisión de gases contaminantes hacia la atmósfera, pero un especial interés, es el cómo usar el CO_2 , para generar más productos de valor agregado, y que no sea un simple gas efluente.

En este caso se investigo acerca la reacción de reformación seca de etanol, para generar Hidrógeno, principalmente porque es un gas de alto valor en el mercado, porque posee algunas características que lo hace una opción viable para sustituir a los combustibles fósiles. Y suena aún más atractivo el obtenerlo de una materia prima que puede ser recabada a su vez de fuentes renovables como la descomposición anaerobia de biomasa.

Se realizó un breve y simple estudio termodinámico para saber bajo ciertas condiciones de alimentación y temperatura, puede llevarse a cabo la reacción.

Se hizo reaccionar el etanol con CO_2 mediante un catalizador ya estudiado para generar hidrógeno a partir de etanol y vapor de agua.

Se formula una mezcla Binder que permitió aumentar las propiedades mecánicas del catalizador, así como sus propiedades texturales, el cual podría generar nuevas perspectivas en la síntesis de catalizadores y materiales incluso.

Se calcularon los parámetros de transporte efectivos, como función únicamente de la temperatura y de las propiedades texturales del catalizador.

Mediante técnicas numéricas se desarrollaron expresiones para definir una ley de velocidad mediante el uso de ajuste no lineal de datos. Así como el uso del método de diferencias finitas, para resolver las ecuaciones conservativas de masa y energía. Para posteriormente cotejar su validez mediante experimentación en reactor integral de lecho fijo.

Se obtuvieron velocidades de reacción en reactor diferencial (sin resistencias la transporte de masa y energía) para generar factores de efectividad. Que por sí mismos pueden dar información sobre los procesos que influyen en la cinética de la reacción y la transferencia de masa intrapartícula.

En la sección de apéndices se presenta un resumen más detallado de las metodologías usadas.

1.2.-Motivación

Las actividades productivas del hombre han constituido un vector importante para satisfacer distintas necesidades que le han surgido a lo largo de su estadía sobre la faz de la tierra. Pero no fue hasta el siglo XVIII durante la revolución industrial, cuando se detonó la transformación de la economía y sociedad bajo los siguientes rubros:

- Desarrollo del sector minero y siderúrgico
- Desarrollo del sector textil
- Invención de la máquina de vapor
- Innovación de diversos productos

Sin embargo, el hombre en su búsqueda de distintos satisfactores, ha dejado una fuerte huella ecológica por sus actividades productivas, en lo particular la emisión de sustancias antropogénicas hacia la atmósfera, ya que estas constituyen un reto tanto para el medio ambiente como para el bienestar social.

A priori, el efecto invernadero es el principal daño causado por la acumulación de los gases mencionados en la capa de ozono, y se denomina así ya que la Tierra funciona como un invernadero, en el que una capa (atmósfera) permite la entrada de ciertos rayos solares que calientan la Tierra. Esta, al calentarse emite el calor absorbido, pero esta vez la atmósfera impide que se escape toda esta energía hacia el espacio, sino que es retenida por la superficie terrestre. Esto ocurre debido al aumento en la concentración de gases de efecto invernadero, lo cual resulta perjudicial para el ser humano ya que aumentan la absorción de la radiación solar ^[1].

Se les denomina gases de efecto invernadero a aquellos que son resultado del abuso de los recursos naturales, tales como combustibles fósiles, carbón mineral, gas natural, etc. Los principales gases de efecto invernadero son los siguientes ^[2].

- Metano (CH_4)
- Vapor de Agua
- Dióxido de carbono (CO_2)
- Clorofluorocarburos (CFC'S)
- Óxido nitroso (N_2O)
- Hexafluoruro de Azufre (SF_6)

En el caso competente del CO₂, es el más importante de los gases de efecto invernadero, ya que se obtiene de muchas formas en la naturaleza, como su emisión desde el interior de la Tierra a través de fenómenos tectónicos, incendios forestales, como producto de descomposición orgánica, la respiración, entre otros. Así como distintos factores antropogénicos como consecuencia del mejoramiento de suelos, plantas de fuerza, refinerías, tal como la gran mayoría de procesos de la industria química.

Se han implementado distintos métodos de mitigación para el CO₂, que incluyen la mejora en eficiencia energética de plantas, así como la optimización de los procesos productivos, el desarrollo de biocombustibles, la energía nuclear, las fuentes de energía renovables, la mejora de sumideros biológicos, y la reducción de gases de efecto invernadero distintos del CO₂. Pese a los acuerdos existentes para la mitigación del CO₂ las emisiones de este gas aún siguen en un nivel alarmante a nivel mundial como se muestra en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Emisiones globales de CO₂ en millones de toneladas anuales en distintos ámbitos industriales ^[3].

Proceso	Número de fuentes	Emisiones (millones de toneladas por año)
Combustibles fósiles	4942	10539
Energía	1175	932
Producción de cemento	638	798
Industria del acero	269	646
Industria petroquímica	470	379
Procesamiento de crudo y gas	No disponible	30
Otras fuentes	90	33
Biomasa		
Bioetanol y bioenergía	303	91
Total	7887	13466

Existen ciertas opciones para transformar el CO₂ a un producto de valor agregado como lo es el hidrógeno, proveniente del gas de síntesis. Dicho gas consiste en una mezcla de hidrógeno y monóxido de carbono (H₂ + CO) que se usa para la obtención de un amplio rango de productos químicos y combustibles (Figura 1), además de fuente para la producción de hidrógeno puro y monóxido de carbono. La mayor parte del gas de síntesis obtenido en la industria se destina a las plantas de amonio. De todo el gas de síntesis producido, aproximadamente el 53% se emplea en la síntesis de amoníaco y el 23% se utiliza

en los procesos de hidrotratamiento que se llevan a cabo en las refinerías y el restante se emplea en procesos diversos como la producción de metanol, energía, entre otros.

Este gas puede obtenerse por medio de distintos procesos, como la reformación húmeda de metano, reformación húmeda de biomasa, reformación autérmica de metano, etc.

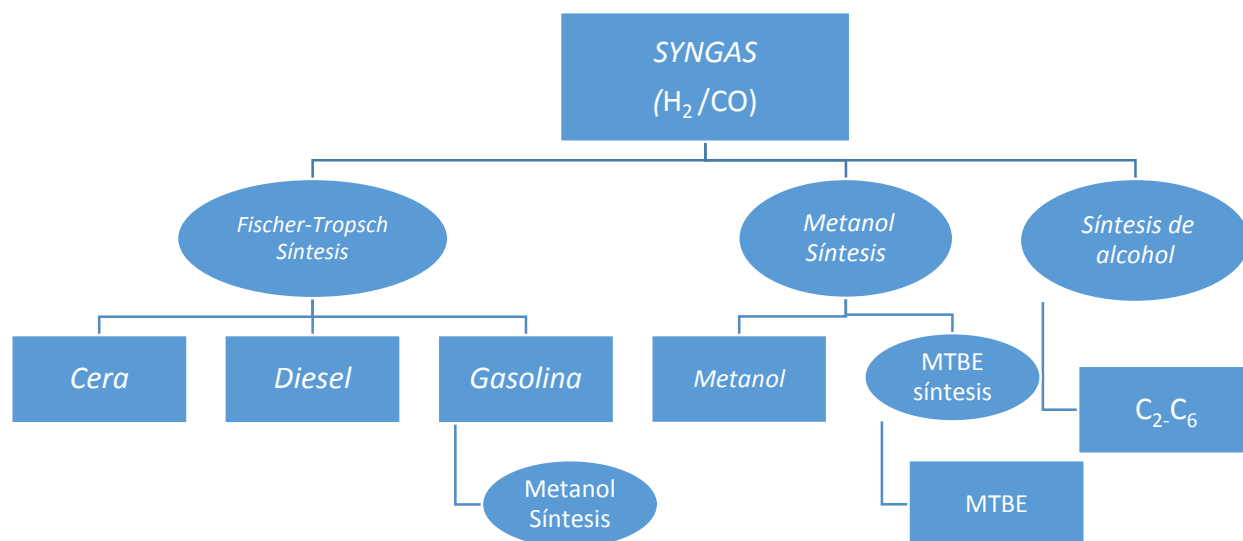


Figura 1.1. Productos derivados del gas de síntesis [4].

El Hidrógeno se ha materializado en estos tiempos como una posible solución para el decrecimiento de los gases de efecto invernadero, ya que es un combustible limpio debido a que como producto de combustión se obtiene únicamente agua, además de ser casi tres veces más eficiente en motores de combustión interna y alcanzar cerca de un 95% de eficiencia en celdas de combustible, además de ser una materia prima importante en distintos procesos industriales. Sin embargo, la obtención de este hoy en día proviene principalmente del gas natural, en un proceso mejor conocido como Reformación catalítica húmeda de hidrocarburos.

Sin embargo, posee algunos inconvenientes operativos su obtención, razón por la cual se han investigado otras alternativas como la oxidación parcial de metano, la reacción de desplazamiento inverso de agua. Sin embargo, destaca la Reformación húmeda de etanol, y la reformación seca de hidrocarburos "*Dry reforming*", y la reformación seca de Etanol de la cual se sigue investigando para relevar a su homólogo,

Existe incluso una mejor manera de generar H_2 , a partir de la degradación de materia orgánica de manera anaerobia, lo cual permite la obtención de etanol el cual posee muchas ventajas en comparación de los otros hidrocarburos, como lo son su baja toxicidad, fácil transporte y almacenamiento con respecto de los otros hidrocarburos [19]. Y en cuanto al uso de CO_2 resulta atractiva la posibilidad de poder utilizarlo como materia prima y no como gas de desecho.

Se ha observado que el reformado seco de etanol es favorecido desde 318°C, Mientras que el reformado de metano se ve favorecido hasta 642°C ^[23,24]. Por lo cual resulta imperante el desarrollo de catalizadores para el proceso de reformación seca de etanol (DRE), los cuales deben ser activos, selectivos y estables, ya que las condiciones de operación para la reacción son severas para ambos procesos.

1.3.-Justificación

Recientemente ha surgido un gran interés en el desarrollo de tecnologías involucrando al CO₂ como materia prima con el fin de reducir sus emisiones, ya que por sí mismo es uno de los gases que causan el efecto invernadero, y por ende ha sido responsable del calentamiento global ^[2].

Una posible solución a estas emisiones, es la reformación catalítica seca de alcohol u otros hidrocarburos con CO₂ (dry reforming), para la producción de gas de síntesis (CO + H₂), el cual tiene aplicaciones importantes en la industria química, pues puede utilizarse para la fabricación de otros insumos.

Algunas de las características principales de este gas, es el alto poder calorífico que tiene en comparación con otros combustibles (119,000 KJ/kg)^[11], casi tres veces más alto que la gasolina, sin embargo dado este poder calorífico avasallador posee alta explosividad, y aún se investiga la manera más eficiente de almacenarlo.

Las regulaciones ambientales, la falta de abastecimiento y creciente demanda de combustibles resultan un factor preponderante para la búsqueda de nuevas y mejores alternativas al uso de combustibles fósiles, de manera económica y operativamente más factible que las tecnologías que hoy se conocen.

Hasta hace unas décadas el único método comercial implementado satisfactoriamente para la obtención de hidrógeno era a través de la reformación de metano presente en gas natural, mediante la reformación con vapor de agua ^[25].

Debido a las grandes ventajas que ofrece el hidrógeno como combustible, y como una materia prima para distintos procesos en la industria química, ha sido objeto de estudio de muchas investigaciones, debido a que dentro de las aplicaciones de este combustible se encuentra la alimentación de celdas de combustible para producción de energía, libre de gases de efecto invernadero ^[26].

Debido a que la fuente principal de metano es el gas natural, lo cual resulta costoso y poco rentable para este proceso por lo cual se ha planteado el procesamiento de biomasa para producir hidrocarburos de cadena de carbón corta como lo son alcoholes primarios o secundarios, metanol, y algunos otros hidrocarburos ^[27].

La mitigación de emisiones de CO₂ se ha convertido en un mutuo acuerdo por parte de todas las naciones. Y el hecho de que exista un proceso que permita su uso como materia

prima ha sido el motivo de bastantes investigaciones, lo cual abre la pauta para que se sigan desarrollando investigaciones para su uso, y captación ^[1].

Existen estudios de distintos autores los cuales se han centrado en el desarrollo de este proceso de reformación seca de etanol. Mediante el uso de catalizadores ya sea de metales nobles o no nobles, los cuales permiten conversiones razonables de CO₂ y alta selectividad hacia hidrogeno.

Resulta una herramienta bastante útil la implementación de los balances de masa y energía en un reactor, para tener mayores criterios para su diseño. Así como de programas de simulación numérica como MATLAB®, los cual facilitan la resolución de dichos modelos.

El alcance del proyecto de tesis se fundamenta en la producción de hidrógeno a partir de etanol y CO₂, utilizando un catalizador NI-Co-Hidrotalcita, analizar el porcentaje de conversión, temperatura y selectividad a través de la longitud del reactor.

1.4.- Estado del arte

1.4.1.-Antecedentes

Numerosos estudios e investigaciones han demostrado la versatilidad del hidrógeno como un combustible, además de que puede ser producido de muchas formas. Estas pueden ser vía combustibles fósiles (gas y carbón), fuentes renovables de materia prima como biomasa y agua. Con fuentes de energía renovables tales como la luz del sol, el viento, o energía mareomotriz, etc.

Una serie de procesos pueden ser empleados, tales como los procesos químicos, biológicos, Electrolíticos, fotocatalíticos, etc. Cada tecnología posee sus ventajas, desventajas, beneficios y retos con respecto de las otras, todo esto dependiendo de la madurez de la tecnología, de la disponibilidad de materias primas, la demanda de combustibles, políticas gubernamentales y los costos de inversión y producción. Grosso modo, se presentan en la figura 1.2 la variedad de alternativas para el proceso de obtención de hidrógeno ^[32].

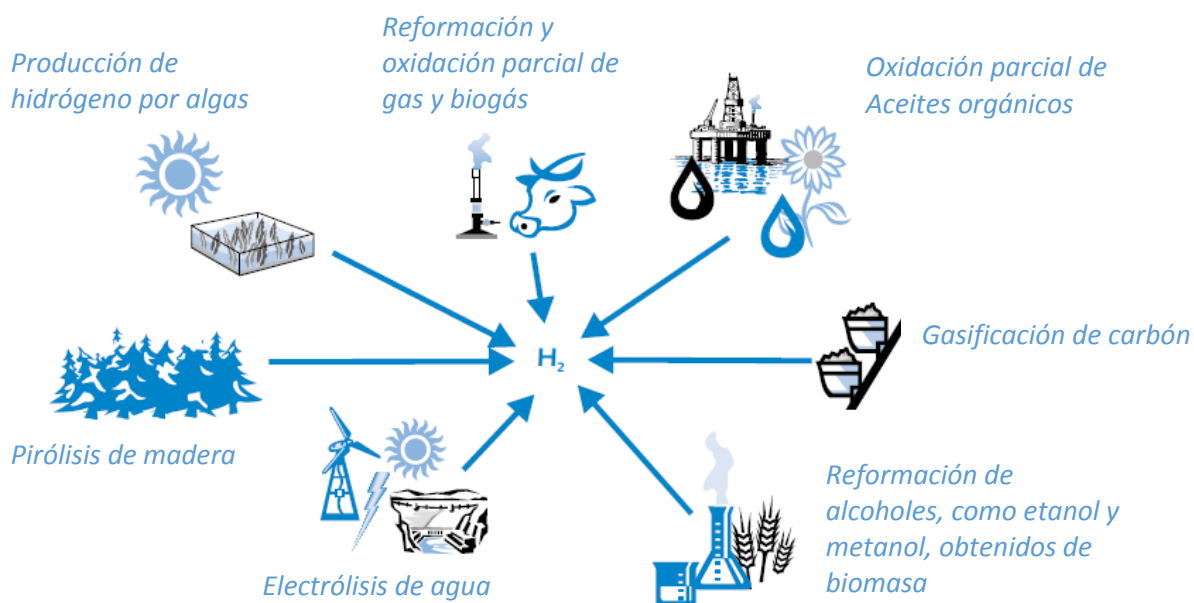


Figura 1.2. Algunos procesos de producción de hidrógeno ^[31].

El primer proceso comercial de obtención de hidrógeno fue llevado a cabo aproximadamente en 1920 a partir de la electrólisis del agua para obtener hidrógeno en su forma pura. Sin embargo, a partir de 1960 y hasta el día de hoy se ha obtenido en gran escala, a partir de combustibles fósiles, lo cual ha contribuido sustancialmente a la emisión de gases de efecto invernadero ^[31,32].

La obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos forma directa e indirectamente CO₂ en sus emisiones, para hacer este proceso sustentable se requeriría capturarlo de los productos de reacción, o bien disminuir su emisión en el proceso de obtención. Aunque se han desarrollado e investigado distintos procesos de obtención de hidrógeno usando hidrocarburos, la mayoría de ellos está lejos de su comercialización [32].

1.3.1- Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno

El Hidrógeno es un gas inodoro e incoloro con un peso molecular de 2.016 g/mol. Es el elemento más ligero, posee una densidad cercana a 14 veces menos que el aire (0.08376 Kg/cm³ a condiciones estándares de presión y temperatura). El hidrógeno se encuentra en fase líquida por debajo de 20.3 K (a presión atmosférica). Tiene un índice de contenido energético por unidad de masa superior en comparación a los combustibles fósiles, donde el valor es de 141.9 MJ/Kg, cercano a tres veces mayor que la gasolina comercial. Sin embargo, debido a su baja densidad este valor energético en base volumétrica es solo un tercio del valor del gas natural [28]. Algunas de las propiedades más importantes se pueden observar en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Propiedades fisicoquímicas del hidrógeno [28].

Masa molecular	g/gmol	2.016
Densidad	Kg/m ³	0.0838
Poder calorífico máximo	MJ/Kg MJ/m ³	141.90 11.89
Poder calorífico mínimo	MJ/Kg MJ/m ³	119.90 10.05
Temperatura de ebullición	K	20.3
Densidad como liquido	Kg/m ³	70.8
Valores críticos		
Temperatura	K	32.94
Presión	Bar	12.84
Densidad	Kg/m ³	31.40
Temperatura de ignición	K	858
Límites de ignición en aire	(%vol)	4-75
Mezcla estequiometrica en aire	(%vol)	29.53
Temperatura de flama	K	2,318
Coeficiente de difusión	cm ² /s	0.61
Calor especifico	kJ/(Kg K)	14.89

1.3.2- Obtención y usos del hidrógeno

Aunque el hidrógeno es el elemento más abundante en el universo, abarcando cerca de tres cuartas partes de toda la materia, este elemento como recurso natural libre es escaso. La atmósfera contiene trazas de él (0.07%), y por lo general se encuentra en pequeñas cantidades mezclado con el gas natural en los yacimientos de la corteza terrestre.

La superficie de la Tierra contiene aproximadamente 0,14% de hidrógeno (el décimo elemento más abundante en el universo). Otras fuentes de obtención del hidrógeno son los hidrocarburos (combustibles fósiles derivados del petróleo, gas natural, alcoholes obtenidos del proceso de fermentación anaerobia), para la reformación con vapor de agua, con CO₂, y con oxígeno.

Sin embargo, excepto para programas espaciales, el hidrógeno no se utiliza directamente como combustible. En las últimas décadas ha sido utilizado en las refinerías de todo el mundo para mejorar el petróleo crudo (Hidrotratamiento e Hidrocrackeo de distintos cortes del petróleo). En la industria química se ha usado para la síntesis de amoníaco (Proceso Haber-Bosch), Síntesis de metanol a partir de gas de síntesis, entre otros. Una aplicación de actualidad es el uso en procesos siderúrgicos para la formación de aleaciones.

Es un tanto complicado estimar la producción mundial de hidrógeno, debido a que existen distintos productores de este gas, ya sea aquellos que lo hacen de forma cautiva, es decir únicamente destinado para un proceso en particular, los que lo obtienen como un subproducto en sus procesos productivos, y los que lo producen comercialmente para satisfacer la demanda que la producción cautiva de algunas empresas no pueden abastecer.

Datos de *CryoGas International (2016)* ^[34], demuestran que en cuanto a las empresa que producen el hidrógeno de forma cautiva, destacan las dedicadas a la producción de metanol, amoníaco, y esencialmente en las refinerías de petróleo en Estados Unidos y a Nivel Mundial. En la tabla 1.3 puede observarse cuantitativamente la producción cautiva de hidrógeno.

Tabla 1.3. Producción cautiva del hidrógeno en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Industria	Estados Unidos de América	Nivel mundial
Amoníaco (NH ₃)	2.03	31.81
Refino de Petróleo	3,40	10.08
Metanol (CH ₄ O)	0.43	13.50
Otras		
Total	5.86	55.50

En el caso de los productores que lo obtienen como un subproducto, destacan las refinerías y esto permite a reducir tanto su producción cautiva, como sus compras a vendedores de gas comerciales. Esto puede visualizarse en la tabla 1.4. (Producción indirecta) y la tabla 1.5 (Productores mercantiles).

Tabla 1.4. Producción indirecta del hidrógeno en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Industria	Estados Unidos de América	Nivel mundial
Siderúrgica	0.38	15.63
Refino de Petróleo	3.52	17.08
Etileno (C ₂ H ₄)	1,47	6.38
Hipoclorito de Sodio (NaClO)	0.30	1.84
Otras (propileno, estireno, y acetileno)		
Total	5.68	40.93

Tabla 1.5. Producción mercantil en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Industria	Estados Unidos de América	Nivel mundial
Refino de Petróleo	3.19	4.95
Otras	0.64	1.21
Total	3.83	6.16

Es de notarse en la tabla 1.5 que la refinación de Petróleo es la actividad Productiva que más hidrógeno genera. Por su parte en la tabla 1.6 puede observarse tanto en Estados Unidos como en el mundo entero, la producción cautiva posee los valores más altos de producción. Esto quiere decir que las plantas que producen hidrógeno para sus procesos son más, que las que lo producen a priori.

Tabla 1.6. Producción total en millones de toneladas métricas (MMT) ^[34].

Industria	Estados Unidos de América	Nivel Mundial
Producción Cautiva	5.86	55.39
Producción indirecta (subproductos)	5.68	40.93
Producción mercantil	3.83	6.16
Total	15.36	102.48

1.3.3- Propiedades fisicoquímicas del CO₂

Por su parte del CO₂, es también un gas incoloro, y a muy bajas concentraciones es inodoro, con una densidad más alta del aire (1.98 kg/m³), debido a su no polaridad resulta una molécula de baja reactividad química [32]. El diagrama de fases del CO₂ revela importantes consideraciones para su almacenamiento y transporte.

Se puede apreciar en la figura 1.3 que posee un punto triple a 5.1 Bar y -56.7°C, lo que permite saber que la única forma de tenerse en forma líquida es a condiciones de operación superiores al punto triple. También es notable que su punto crítico es muy bajo (72.9 Bar y 31°C), donde al tener una densidad relativamente grande y baja viscosidad, le permite ser transportado en tuberías.

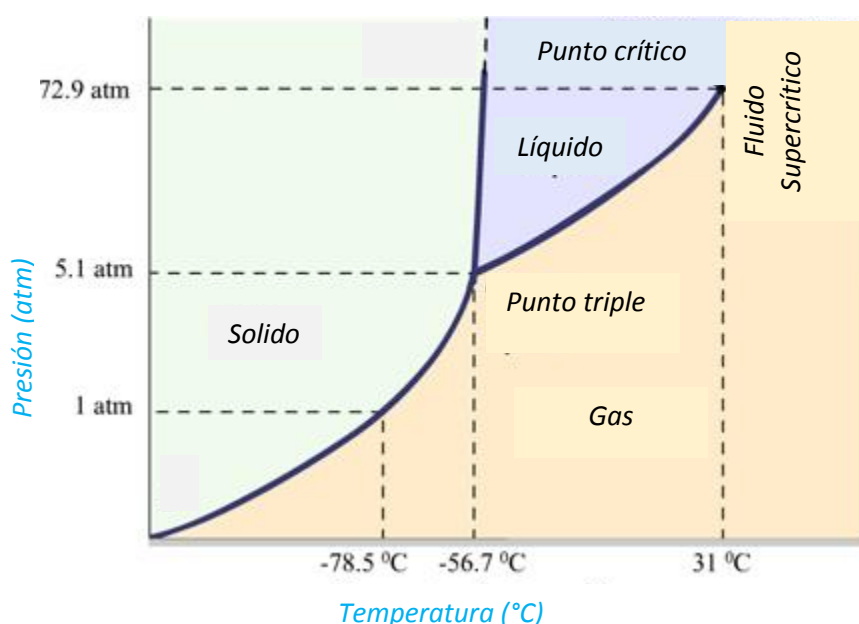
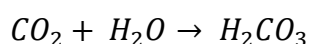


Figura 1.3.- Diagrama de fases del CO₂ [32].

El uso de esta molécula como materia prima para distintos procesos industriales supone un gran reto, ya que es percibida como altamente inerte, debido a la alta estabilidad de la molécula conferida por los dobles enlaces que posee con respecto del oxígeno. Por sus altas emisiones, se le ha denominado como gas de efecto invernadero. Sin embargo, no solamente genera esa consecuencia, sino que también funge como acidificador de aguas, ya que al disolverse en agua puede formar moderadamente ácido carbónico como se ve en la siguiente reacción:



En cuanto a sus propiedades fisicoquímicas, se enuncian en la tabla 1.7:

Tabla 1.7. Propiedades fisicoquímicas del Dióxido de Carbono ^[28].

Masa molecular	g/gmol	44.01
Densidad	Kg/m ³	1.98
Temperatura de ebullición	K	194.7
Valores críticos		
Temperatura	K	31
Presión	Bar	70.8
Densidad	Kg/m	468
Volumen molar	cm ³ /mol ³	94
Estabilidad		Alta
Constante de Henry	Kg/	4-75
Solubilidad en agua	vol/vol @ 20°C	0.9
Coeficiente de difusión	cm ² /s	2.00x10 ⁵
Calor de formación	J/mol	-393509

1.3.4- Obtención y usos del CO₂

Existen distintas fuentes de emisión de CO₂, ya sean naturales como antropogénicas (resultado de las actividades productivas del hombre). En cuanto a las fuentes naturales, puede obtenerse de la respiración de los seres vivos, descomposición de materia orgánica, incendios forestales, erupciones volcánicas, etc.

En el caso de las emisiones antropogénicas, se incluyen las plantas de ciclo combinado, la industria de la transportación y los automóviles. En lo concerniente a la industria química se encuentra la producción de petróleo, la industria agrícola, entre otras. Esto es debido a que queman combustibles para generar energía tales como gasolina, diésel, carbón mineral y gas natural, o simplemente es un subproducto de sus procesos productivos lo cual causa responsabilidad de forma indirecta o directa.

Se pudo observar en la tabla 1.1 mostrada anteriormente que la mayor parte del CO₂ emitido, es generado por el uso de combustibles fósiles con 10539 millones de toneladas por año ^[3], según datos del PNUMA (Programa de las Naciones Unidas por el Medio Ambiente).

Estudios han demostrado que anualmente se destinan más de 110 millones de toneladas métricas para la producción de úrea, metanol y ácido salicílico, lo que permite caer a la razón de que el CO₂ tiene varias aplicaciones comerciales ^[35].

1.4.-Hipótesis

Mediante un modelo matemático es posible calcular al perfil de conversión y temperatura a lo largo de un reactor de lecho empacado para la producción de H_2 a partir de Etanol y CO_2 , utilizando un catalizador de Ni-Co-Hidrotalcita.

1.5.-Objetivos

1.5.1.-Objetivo general

Desarrollar un modelo matemático que describa los perfiles de conversión y temperatura en función de la longitud de un reactor catalítico de lecho fijo para obtener H_2 , a partir de Etanol y CO_2 .

1.5.2.-Objetivos específicos

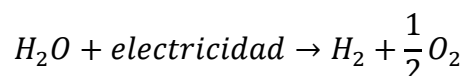
1. Crear una instalación de laboratorio para reformación de etanol con CO_2 .
2. Sintetizar el catalizador Ni-Co-HDT por un método de coprecipitación
3. Sintetizar un agente aglomerante (Binder)
4. Modelar matemáticamente los perfiles de conversión y temperatura a lo largo del lecho catalítico, mediante el uso de las ecuaciones conservativas de masa y energía.
5. Determinar los parámetros de transporte de masa y energía en el reactor (D_{eff} y K_{eff})
6. Realizar la caracterización del catalizador.
7. Realizar la correspondiente validación del modelo matemático en base a los resultados experimentales, y los datos obtenidos en el reactor de lecho fijo.

Capítulo 2: Marco Teórico

2.1.-Procesos de obtención de hidrógeno

2.1.1.- Electrólisis

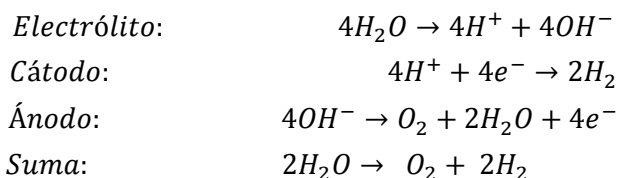
El hidrógeno también puede ser obtenido mediante la separación de los átomos de H_2 y O_2 del agua por la aplicación de potencial eléctrico como puede observarse en la siguiente ecuación:



La cantidad de energía aplicada incrementa ligeramente con el aumento de temperatura, mientras que la electricidad requerida decrece. Un proceso de electrólisis es viable siempre y cuando el aporte energético para elevar la temperatura del agua sea calor residual de otros procesos.

Esto se debe a que quizá sea necesario quemar combustibles fósiles para obtener tal cantidad de energía, lo cual de no hacerse correctamente incrementaría más problemas de los que arreglaría.

Otra forma de aplicar electrólisis es su aplicación en soluciones alcalinas, las cuales circulan usualmente en soluciones electrolíticas. Estos están disponibles a presiones de operación de 25 Bar. Lo cual ya se ha llevado a cabo a nivel industrial, las reacciones que se llevan a cabo son las siguientes:



Este proceso usualmente consta de un arreglo de celdas electrolíticas, constituye un reto la manufactura de los componentes del electrolizador. En la figura 2.1 se puede observar un diagrama de bloques del proceso de electrólisis alcalina ^[31]:

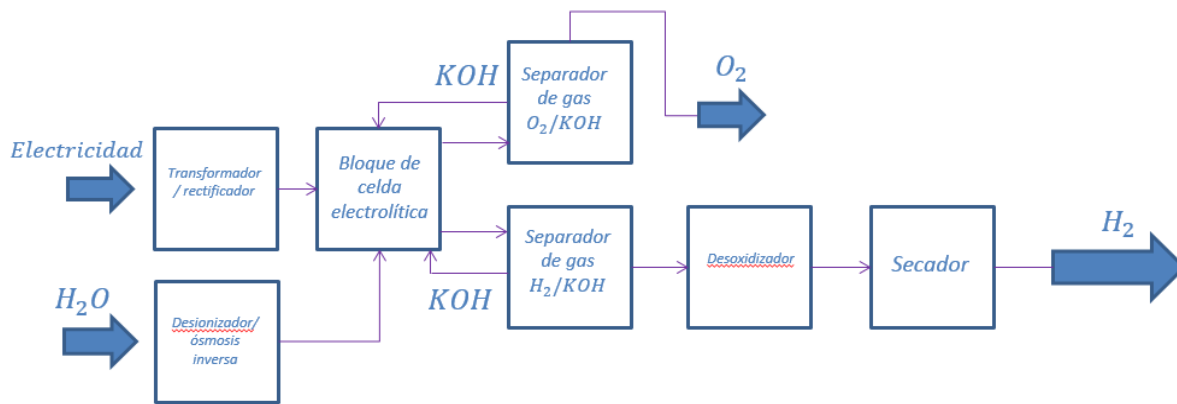
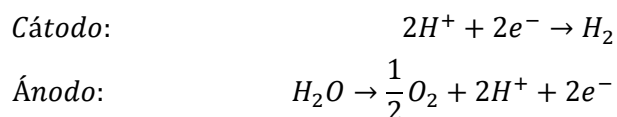


Figura 2.1.- Diagrama de flujo del proceso de electrólisis alcalina [31].

El potencial eléctrico de descomposición reversible ($E_{rev}=\Delta G/nF$) de la reacción anterior es de 1.229V en condiciones estándar. La descomposición total de agua teórica es 1.480V correspondiente a la entalpía de hidrógeno. Debido a los procesos irreversibles que ocurren en el ánodo y el cátodo, incluyendo la resistencia eléctrica de la celda los potenciales reales son siempre más altos, típicamente entre 1.75V y 2.05V respectivamente. Esto corresponde a un rango de eficiencia entre 72% a 82%.

En el campo de la electrólisis se han desarrollado otras alternativas tales como las siguientes:

- 1.- Electrólisis por medio de membrana de electrolito polimérico (PEM): Sus siglas en inglés son el acrónimo de *Polymer Electrolyte Membrane*, las cuales no requieren un electrolito líquido sino que se basan en una membrana de intercambio iónico de protones, lo cual significa en demasía el diseño, estando limitada únicamente por el tiempo de vida de la membrana. Estas manejan presiones de operación arriba de 100 Bar. Este tipo de electrolizador puede funcionar a altas densidades de corriente (hasta 2 A/cm², que es aproximadamente un orden de magnitud mayor que electrolizadores estándar con electrolitos líquidos alcalinos) [31,36]. Las reacciones químicas llevadas a cabo en este proceso son las siguientes:



- 2.- Electrólisis a altas temperaturas: Está basada en la tecnología de celdas de combustible de alta temperatura. Funciona en un rango de temperaturas de 700 a 1000°C, lo cual disminuye considerablemente la energía eléctrica aplicada. A estas temperaturas las reacciones catódicas son más reversibles. El agua a ser disociado se introduce por el lado del cátodo en forma de vapor, que forma una mezcla de vapor-hidrógeno durante la disociación electrolítica. Los iones O²⁻ se transportan a través del material de cerámica para el ánodo, donde se descargan como oxígeno [36]. Sin embargo posee ciertos inconvenientes tales como el alto gasto energético requerido para llevar la reacción hasta esas temperaturas, así como el desarrollo de materiales con mejores propiedades mecánicas y térmicas en el campo de las cerámicas [31]. La descomposición del agua por si misma se lleva a cabo a temperaturas de 3000°C, donde el 10% del agua se descompone y el resto es reciclado al proceso. Para reducir este gasto energético se apoya esta tecnología en la electrólisis, en los métodos termoquímicos, descomposición en membranas o acoplamientos de estos procesos.

2.1.2.- Método Termoquímico

Se basa principalmente en la ruptura de la molécula de agua para producir H_2 , por una serie de reacciones químicas dirigidas por altas temperaturas aproximadamente entre 450 y 900°C. Estos ciclos han sido bien estudiados desde la década de los 80's ^[31]. Sin embargo, no han tenido demasiado auge en su implementación, ya que si bien son altamente eficientes y tienen un bajo costo con respecto a otros métodos, aún no han sido desarrollados comercialmente. Un ejemplo de este proceso es el ciclo Yodo-Azufre, el cual significa un gran reto para captar el H_2 térmicamente dividido, para evitar reacciones secundarias, así como la alta corrosión que puede llegar a obtenerse y la toxicidad para el medio ambiente. A continuación se mencionan las siguientes reacciones, y en la figura 2.2 puede visualizarse mejor el proceso con un diagrama de bloques:

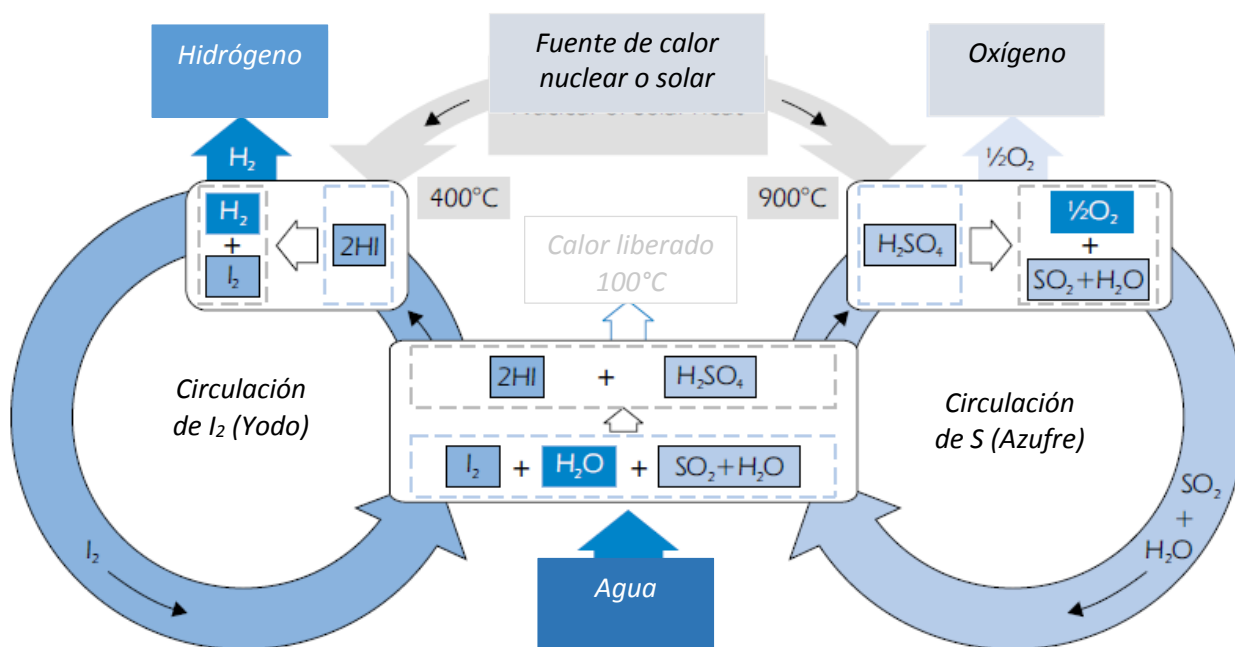
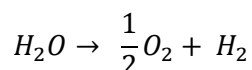
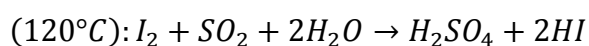
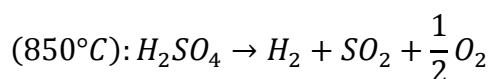


Figura 2.2.- Diagrama de flujo de proceso electroquímico del ciclo Yodo-Azufre ^[31].

2.1.3.- Fotoelectrólisis

Existe un gran interés en esta forma de obtención de H_2 , debido a que usa una forma inagotable de energía, la cual es la radiación solar. Pues existen estimaciones de que la tierra es irradiada por 1 TW/h (10^8 J/seg). La Fotoelectrólisis es la combinación de un par de procedimientos, fotovoltaica y electrólisis, mediante un proceso de división del agua en un solo paso.

Estos sistemas utilizan un electrodo semiconductor expuesto a la luz solar en combinación con un electrodo metálico o semiconductor para formar una celda fotoelectroquímica. Una ilustración de celda de producción de hidrógeno impulsado por energía solar, se muestra en la figura 2.3.

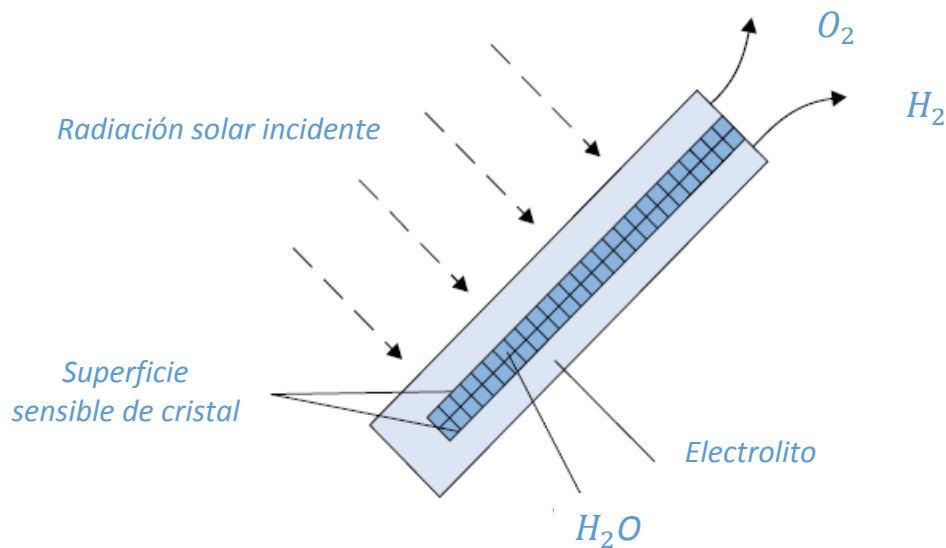


Figura 2.3.- Representación de celda fotoelectroquímica ^[31].

La producción de hidrógeno (y oxígeno) mediante descomposición fotocatalítica del agua mediante luz solar, y específicamente con la parte del espectro solar correspondiente a la región visible ($\lambda = 420-670$ nm) se viene estudiando con intensidad en la última década. Desde el punto de vista termodinámico, la reacción de descomposición de agua es un proceso altamente endotérmico, con un cambio grande y positivo en la energía libre de Gibbs ($\Delta G_0=237.2$ kJ/mol) ^[37]. Dado que el agua pura no absorbe la luz solar, el proceso de ruptura de la molécula de agua en sus componentes (H_2 y O_2) necesita la incorporación de un fotocatalizador capaz de absorber la radiación para realizar a continuación la reacción

Los sistemas fotovoltaicos acoplados a electrolizadores están comercialmente disponibles. Los sistemas ofrecen algo de flexibilidad. A la salida se puede obtener electricidad de la

celda fotovoltaica o hidrógeno del electrolizador. En la celda, los iones de hidrógeno liberados migran hacia el cátodo a través del electrolito acuoso:

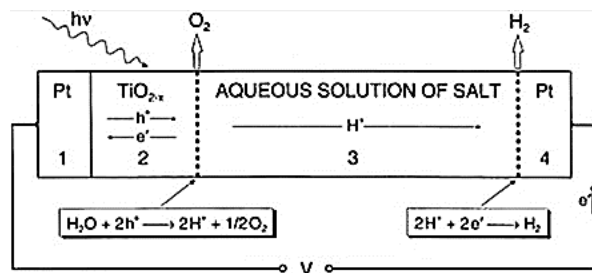
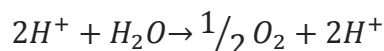
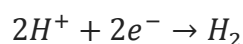


Figura 2.4.- Principio de celda fotoelectroquímica (Bak, T., y col., 2002).

Los electrones generados en el foto-ánodo se transfieren a través del circuito externo al cátodo, donde se reducen los iones de hidrógeno en hidrógeno gaseoso:



Idealmente, la descomposición electroquímica de la molécula de agua tiene lugar cuando la fuerza electromotriz de la célula es igual a 1.23eV. Si se tiene en cuenta las pérdidas internas en la celda fotoelectroquímica, se requiere un exceso en el voltaje de 1.8eV para ejecutar la reacción ^[38]. Semiconductores foto-electroquímicamente estables, tal como TiO₂ y SiO₂ están limitados en la región ultravioleta del espectro solar, mientras que los semiconductores, tal como GaP y el GaS son a menudo inestables, lo que hace un método de síntesis de hidrógeno difícil de implementar ^[39]. El problema de la baja absorción de la luz se dirige mediante la ampliación de la respuesta espectral de las celdas. Las técnicas utilizadas para resolver este tipo de problemática son: incorporación de metales y el uso de celdas de múltiple unión.

2.1.4.- Oxidación parcial de hidrocarburos (POX y ATR)

La oxidación parcial (POX) es el proceso mediante el cual se produce H_2 a partir de la oxidación parcial de algunos hidrocarburos como el metano, alcoholes, etc. en presencia de cantidades estequiométricas de O_2 puro. Este proceso posee algunas ventajas interesantes sobre el reformado con vapor como lo son:

- Mejor tiempo de respuesta
- Proceso más compacto, debido a que no requiere fuentes externas de calentamiento.
- Es menos sensible a las características del combustible empleado (composición o tipo de alimentación)^[40,31]

Puede considerarse una reacción altamente exotérmica. Sin embargo, con el catalizador adecuado pueden abatirse las condiciones severas de operación.

La reacción para el caso del metano es la siguiente:



Las condiciones de operación usualmente son de 950°C a 1100°C y 100 Bar^[31] en el efluente del reactor. El CO obtenido incluso puede enriquecer la corriente de hidrógeno obtenida, mediante la reacción de desplazamiento inverso de agua (RWGS), reflejado en la relación de productos H_2/CO mayor que la unidad:



Es considerado reformado auto-térmico (ATR), la combinación entre la oxidación parcial de metano y la reformación con vapor de agua del mismo. Un factor muy importante para llevar a cabo esta reacción es la relación de oxígeno/hidrocarburo.

En la tabla 2.1, puede observarse una comparación entre las tecnologías existentes para producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos, donde es señalado el POX como más simple, pero menos eficiente que la reformación con vapor de metano (SMR).

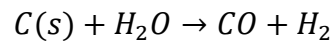
Tabla 2.1. Comparación de tecnologías para producción de H_2 ^[31].

Tecnología	SMR	POX o ATR
Beneficios	Alta eficiencia	Tamaño más compacto
	Bajas emisiones	Sistema simple
	Costo por unidad	Costo por unidad
Retos	Sistemas complejos de reacción	Baja eficiencia
	Sensible al tipo de carga	Purificación de productos no incluida

2.1.5.- Gasificación de Carbón

El hidrógeno también puede ser producido a partir de carbón mineral, o coque de petróleo. Se trata de una reacción altamente endotérmica al igual que SMR, donde al incrementar las temperaturas es posible maximizar los rendimientos de productos, y disminuir la cantidad de intermedios tales como alquitrán y fenoles ^[31].

La reacción es la siguiente:



Así como en los procesos antes mencionados, la corriente con CO es purificada a través de RWGS para obtener más H_2 . Pese a que esta tecnología ya ha sido implementada a nivel industrial, resulta mucho más complicado que la reformación de metano debido a que los costos de producción son más altos. Sin embargo, debido a la disposición de materias primas, hasta hoy en día se sigue usando esta metodología ^[31].

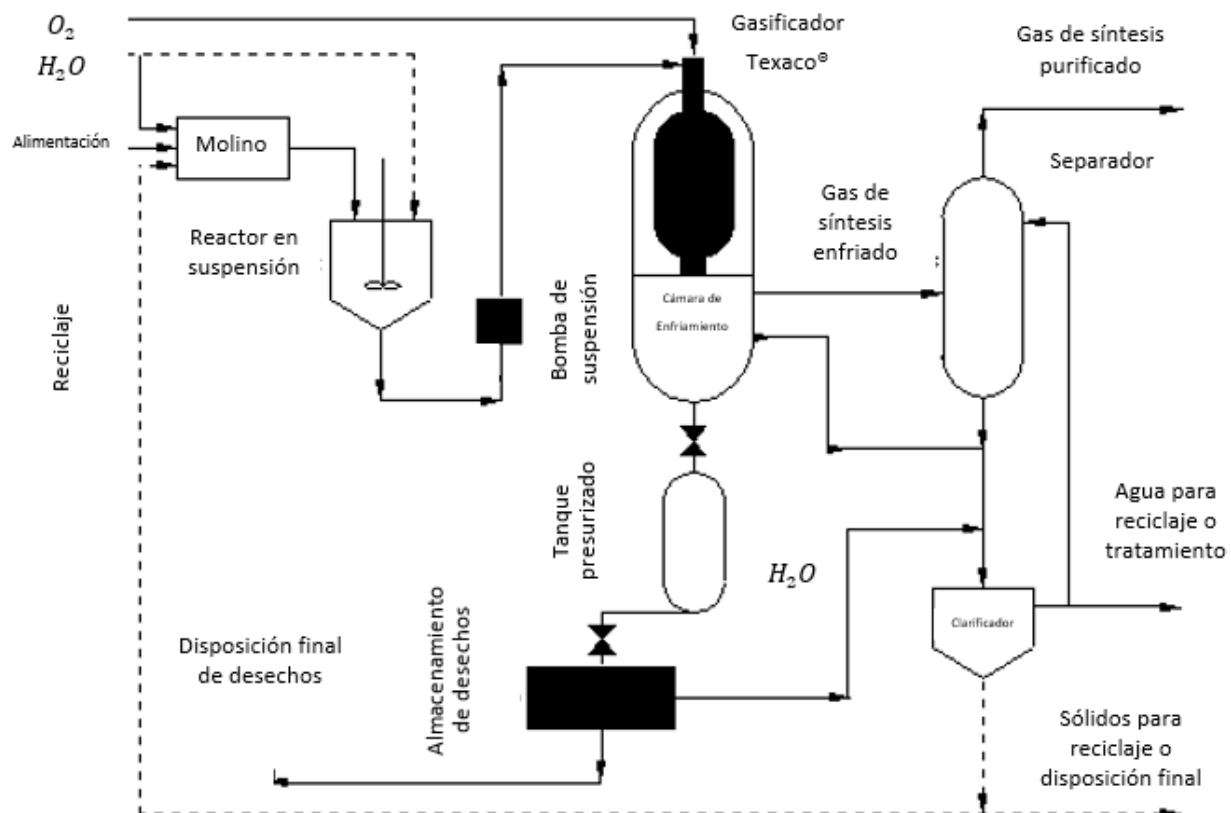


Figura 2.5.- Proceso de oxidación parcial de hidrocarburos *Texaco Petroleum Company®* (2002) ^[42]

En la figura 2.4 puede observarse un diagrama de flujo del proceso de gasificación de hidrocarburos donde pueden observarse ciertas etapas requeridas, incluso pueden observarse que los procesos antes mencionados (POX y ATR) pueden llevarse a cabo in situ. Primeramente el carbón en forma sólida es molido y después es incorporada agua para formar una suspensión, la cual es bombeada a través de inyectores especiales al Gasificador. También es agregada una mezcla estequiometría de oxígeno en el reactor. El efluente del reactor es enfriado donde se separan los no condensables (H_2 y CO) del desecho o mejor llamado “escoria”, donde la escoria es separada y llevada a confinamiento, bien es secada para obtener agua para reciclaje o bien para su tratamiento posterior. El gas de síntesis, pasa a un sistema de separación donde son removidos los sólidos en suspensión y el agua ^[42]

2.1.6.- Reformación de metano con vapor (SMR)

Hasta que sean desarrolladas formas para desarrollar procesos de producción de hidrógeno más viables y eficientes, La reformación con vapor de metano seguirá siendo la principal forma de obtención de hidrógeno a partir de hidrocarburos.

Básicamente este proceso, consta de la reacción entre gas natural y Vapor de agua, para obtener Monóxido de Carbono e Hidrógeno. Sin embargo, el gas natural en su composición no solamente es metano, sino que también posee otros hidrocarburos, así como compuestos de azufre, los cuales deben ser removidos antes de la reacción.

Las reacciones típicas de este proceso son las siguientes ^[46]:



Pero también se tienen reacciones indeseadas, debidas a la afinidad del Níquel por la coquización, a continuación se muestran las principales ^[46]:



Por ello en la primera etapa en este proceso es un pretratamiento al gas natural, para remover los contaminantes de Azufre y Nitrógeno, pero medio de un reactor de lecho fijo que usa como catalizador óxido de zinc (ZnO), para transformar los compuestos azufrados y convertirlos en ácido sulfhídrico (H_2S) ^[44,43].

Ya limpia la alimentación, entra a la sección de reformación y primeramente se conduce a un pre-reformador a $500^{\circ}C$ donde el metano y el agua reaccionan para dar como productos

H₂ y CO ^[45]. Después se conducen al reformador primario, donde entran las materias primas no reaccionantes, aquí debido a la endotermicidad de la reacción, ésta se lleva a cabo a una temperatura de 800°C, donde si bien la reacción de reformado es favorecida, las condiciones se encuentran en el límite metalúrgico del acero ^[45].

Posteriormente el efluente entra a la sección de conversión de gas para aumentar la pureza del hidrógeno, utilizando la reacción de desplazamiento de agua (RWGS) en la cual, a partir del vapor y el monóxido de carbono, se obtiene CO₂ e hidrógeno. Esta reacción es moderadamente exotérmica, y se lleva a cabo a una temperatura de 190 a 350°C ^[47], la reacción se muestra a continuación:



En la sección de purificación, solamente se separan los gases contaminantes de la corriente de alta pureza de hidrógeno con algo de monóxido de carbono, ya sean metano, compuestos nitrogenados o azufre, sin los cuales el hidrógeno alcanza una pureza de 99%. Los gases separados se mandan al horno, el cual a su vez produce el vapor para la reacción. En la figura 2.5, puede observarse un diagrama de bloques que ilustra mejor el proceso.

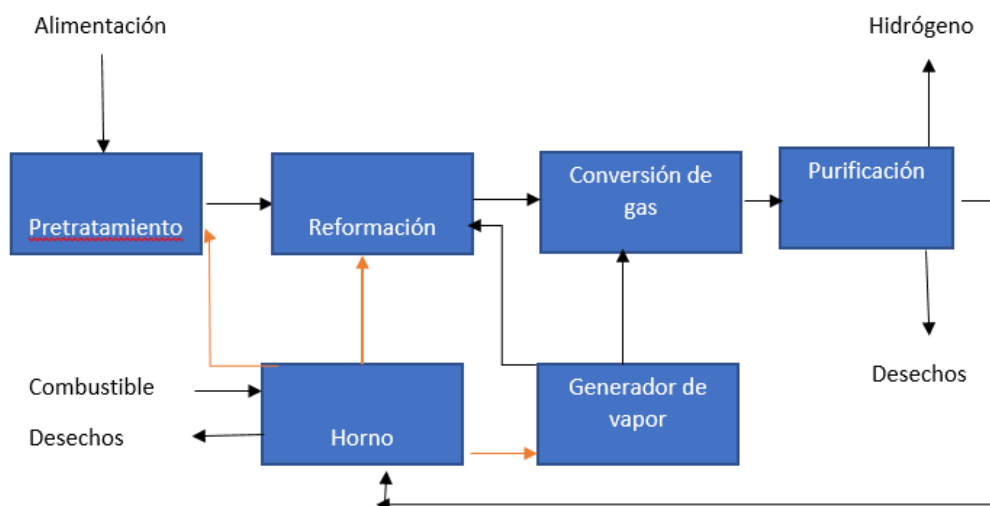


Figura 2.6.-Esquema de proceso de reformación húmeda de metano ^[44].

2.1.7.- Comparativa de tecnologías POX, ATR, y SMR

En la tabla 2.2 puede visualizarse un comparativo en cuanto a condiciones de operación y relación de productos (gas de síntesis) que pueden alcanzarse con SMR, POX o ATR:

Tabla 2.2. Comparativa de condiciones de operación ^[41].

Proceso	Condiciones de operación		Relación de Productos (H ₂ /CO)
	Temperatura (°C)	Presión (Bar)	
SMR	750-900	15-40	3-5
ATR	800-1100	20-40	1.6-2.65
POX	1200-1500	20-150	1.6-1.8

Haciendo una comparación un poco más profunda entre los procesos POX, ATR Y SMR, puede observarse que si bien todos los procesos descritos obtienen buenos rendimientos de hidrógeno, todos poseen sus ventajas y desventajas. El SMR, puede generar los mejores resultados en rendimientos. Sin embargo, posee un proceso mucho más voluminoso que los otros, ya que la mayoría de unidades existentes a nivel industrial, requieren unidades de hidrodesulfuración para tratar la alimentación a sus plantas ^[41,43]. Además, también posee un gran horno en su pre-reformador, y un sistema de recuperación de gases de combustión ^[43].

Por su parte el proceso ATR, posee un reactor menos costoso que el SMR, y tiene una sección de recuperación de energía, lo que lo hace más compacto, y en comparación con el proceso POX no genera carbón en forma de partículas en suspensión ^[41].

El proceso POX, por su parte es muchos más compacto que SMR, y ATR, y es una reacción más simple ya que no usa catalizador, por lo que la optimización de este proceso, es un tema de investigación hoy en día.

2.2.-Reformación con vapor de etanol (SRE)

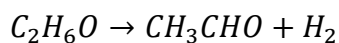
Del acrónimo “*Steam reforming of etanol*”, Básicamente este proceso, consta de una reacción fuertemente endotérmica que genera H₂ y CO₂. Sin embargo, se obtienen otros productos indeseables como lo son Metano, Etileno, acetaldehído, y el coque.

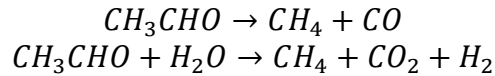
La reacción típica de este proceso es la siguiente ^[5]:



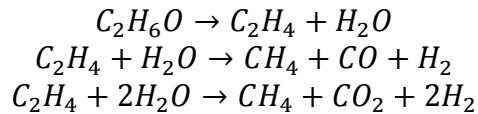
A continuación se tienen las reacciones no deseadas para la reformación húmeda de etanol:

1.- Descomposición de etanol en Acetaldehído ^[5], así como la descomposición de acetaldehído en metano y monóxido de carbono:

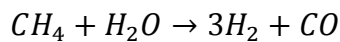




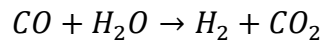
2.- Deshidratación de etanol en etileno^[a]. También puede reformarse el etileno para generarse H₂, CO, y CO₂:



3.- El metano a su vez puede reformarse con vapor para producir H₂ y CO₂^[6]:



4.- Se puede tener la reacción de desplazamiento de agua, la cual genera H₂ y CO₂:



5.-También se tienen las siguientes reacciones indeseables, puesto que propician la oclusión de sitios activos^[6]:



Generalmente la presencia de etileno, y acetaldehído es prácticamente nula a temperaturas superiores de 600°C, y a su vez aumenta la generación de metano^[b]. En esta reacción frecuentemente se citan como productos finales H₂, CO₂, y CH₄, lo cual puede explicarse por el exceso de agua en el sistema.

Debido la endotermicidad de la reacción, esta se ve favorecida a altas temperaturas, y por ende se obtiene mayor cantidad de H₂ al incrementar la temperatura de operación.

Estudios precedentes han encontrado que las mejores condiciones de operación para este proceso son 450°C y una relación de alimentación (H₂O/C₂H₆O) de 4:1, lo cual permite una conversión completa de etanol y altas selectividades hacia H₂^[8].

2.2.1.-Catalizadores Para Reformación Húmeda De Etanol (SRE)

Los catalizadores estudiados para (SRE) han sido principalmente de metales nobles y metales no-nobles, en un soporte con niveles bajos de acidez [8]. En la siguiente figura pueden observarse una clasificación de catalizadores para obtención de hidrógeno, a partir de la reformación de hidrocarburos.

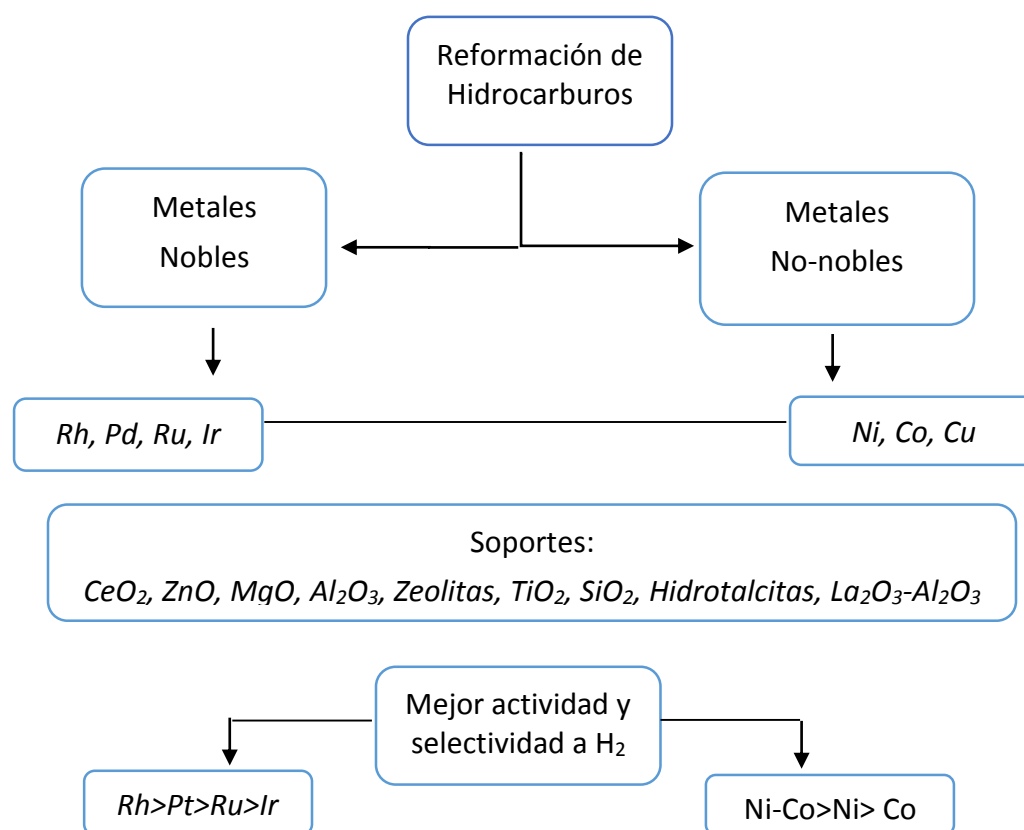


Figura 2.7. Catalizadores empleados para la reformación de hidrocarburos (Ivan R. Cervantes 2016)^[56]

Otros autores han aseverado que, algunos parámetros importantes para seleccionar un catalizador para (SRE) son, la conversión de etanol, la selectividad hacia H_2 , los metales (fase activa), los métodos de preparación, el tipo de soporte, promotores (texturales o estructurales), y las condiciones de operación (presión y temperatura), como la relación molar de alimentación (H_2O/C_2H_6O), son factores que se deben considerar para seleccionar un catalizador ideal.

Como puede observarse los catalizadores que exponen los mejores resultados en cuanto a conversión, y selectividad a H_2 , son los de Rh, y Ni debido a la facilidad que tienen para

romper los enlaces Carbono-Carbono, incluso mejor que otros metales nobles tales como el Pt, Ru, y Pd ^[8].

También se ha visto que el Rh no es suficientemente activo para RWGS, la cual permite obtener más hidrógeno por la interacción del monóxido de carbono y vapor de agua.

El Platino (Pt) por su parte es capaz de promover la RWGS, pero su capacidad para romper enlaces C-C es limitado. Una posible opción para mejorar su actividad es la formulación de un catalizador bimetálico de Pt y Rh.

En cuanto al Ru su rendimiento es comparable a Rh para la producción de hidrógeno por reformación húmeda de etanol (SRE). Sin embargo, Ru induce la deshidratación de etanol, para formar etileno, y a su vez este puede polimerizarse y formar deposiciones de coque en los sitios activos del catalizador ^[8].

Por su parte para los metales no nobles, el níquel (Ni) es la mejor opción para ser utilizado en la producción de hidrógeno. Debido a que posee una alta actividad en la ruptura de los enlaces C-C y O-H, así como también tiene una alta actividad para la hidrogenación, facilitando átomos de hidrógeno para formar H₂ molecular.

También se ha visto que la adición de especies alcalinas podría modificar la interacción entre especies adsorbidas y la fase activa, mejorando la actividad del catalizador. Sin embargo, el Ni es menos activo para RWGS. Se ha observado que el cobalto (Co) favorecen la deshidrogenación y RWGS, Contreras y col. (2014) encontraron que la combinación de Ni y Co en un catalizador soportado muestra alta actividad y selectividad a hidrogeno en reacciones fase gas ^[18]

2.3.-Reformación Seca De Etanol (DRE)

La reformación seca de hidrocarburos se ha convertido en un tema relativamente destacado especialmente en la comunidad académica en los últimos años. En la Figura se Muestran las estadísticas de publicaciones acerca del reformado seco de 2000 a mediados de 2014^[7].

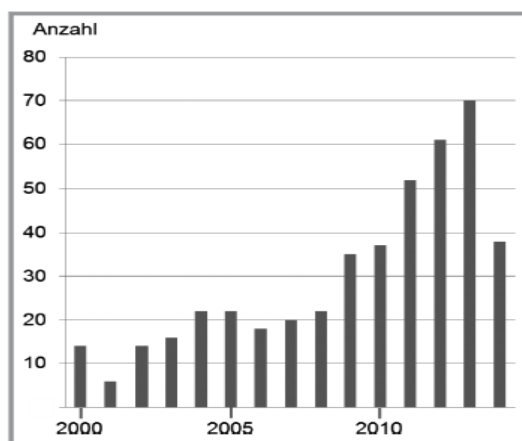


Figura 2.8. Número de publicaciones del 2000 – 2014, “Dry Reforming and Reverse WGS”

Estas investigaciones tratan sobre la sustitución de metales nobles por no nobles en los catalizadores, así como el uso de diferentes estructuras precursoras como, por ejemplo, espinelas, o hexa-aluminatos que son posteriormente descompuestas en las estructuras de catalizador activo.

Existen pocos procesos a nivel industrial que ocupan este reformado seco, sin embargo no como su principal opción para producir hidrógeno, sino como procesos para purificar sus efluentes, o complementarios como lo son ^[9]:

- 1.- Oxo-synthesis. Conventional reforming ^[10]
- 2.- Oxo-synthesis + acetic acid. SPARG process ^[10,11]
- 3.- Direction Reduction or iron ore. Midrex-process^[11]

En el caso competente de la reformación húmeda de etanol (Dry Reforming of Ethanol), resulta una atractiva opción debido, a que el etanol alimentado puede ser producto de la fermentación de biomasa ^[19]. Asimismo resulta atractivo por la utilización que se hace del CO₂ como materia prima, y no como un residuo principalmente.

La reacción de reformación seca se muestra a continuación, donde se requiere una relación de productos de (H₂/CO) de 1, ya que de esta forma favorece la obtención de productos oxigenados como lo es el metanol ^[6], o también hidrocarburos sintéticos mediante la síntesis de Fischer-Tropsch.



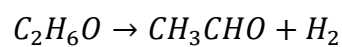
También se ve implicada la RWGS, que al igual que en el SRE, beneficia la producción de hidrógeno en la reacción ^[6]. El agua obtenida en la reacción, puede ser producto de la deshidratación de etanol. Puede generarse incluso CO₂ en la reacción, por lo que es importante determinar puntualmente la cantidad de vapor de agua que se alimentará en exceso, si fuera el caso:

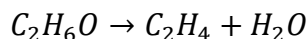


Surge también la metanación de CO₂ ^[6]:

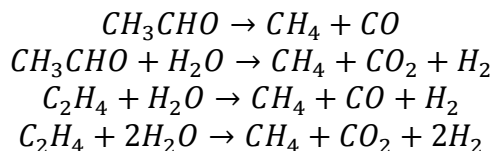


De igual manera que en el SRE, se generan acetaldehído y etileno, los cuales son obtenidos principalmente por la deshidratación de etanol ^[19] ^[8]:

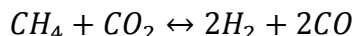




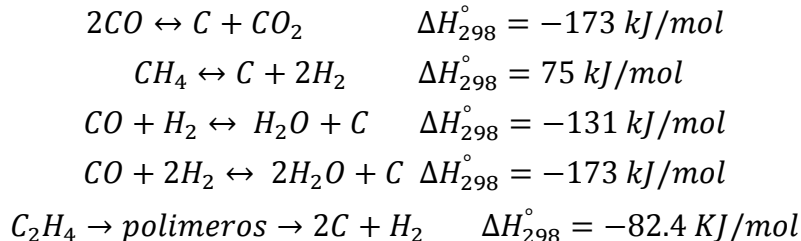
Sin embargo, después de 700°C en la reacción, su producción baja drásticamente, debido a la degradación de etileno y acetaldehído. Incluso es posible la reformación de etileno y acetaldehído ^[19]:



Es probable que también haya una ligera contribución del metano en la producción de hidrógeno, ya que este puede reformarse en presencia de CO₂:



Sin embargo, como se mencionó anteriormente, debido a la severidad del proceso existen reacciones indeseables, que provocan la oclusión de coque en la superficie catalítica, debido principalmente a la reacción de Boudouard ^[20], y también la posible polimerización del etileno puede provocar coquización ^[19]:



2.3.1.-Catalizadores Para Reformación seca De Etanol (DRE)

El DRE se ha convertido en una alternativa muy prometedora ya que utiliza materia prima bio-derivable como lo es el bio-etanol que. El SRE ha sido ampliamente estudiado a diferencia de su homólogo el DRE, y debido a la relativa novedad del tema, han surgido distintos estudios sobre catalizadores no solamente para reformación seca de etanol, sino de otros hidrocarburos tales como metanol, glicerol, metano (principalmente), entre otros. En cualquiera de los casos, los depósitos de carbón se pueden deber al catalizador, ya sea por su fase activa, su estructura cristalina, las interacciones metal-soporte o la basicidad del soporte, entre otras. Así, existen estudios acerca de la actividad catalítica de varios metales (Cu, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir o Pt) sobre múltiples soportes (Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, MgO, C, ZnO, SiC, La₂O₃, ZrO₂, CeO₂, zeolitas, entre otros). Se ha observado en estudios precedentes que

los metales nobles mencionados tienen una menor tendencia a la coquización. Sin embargo, muchos de ellos pese a su elevada actividad catalítica, resultan incosteables en algunas tareas para las que son destinados ^[44]. Estos en comparación con los metales nobles, tienen pobre resistencia a la coquización, sin embargo, esto puede reducirse usando soportes con características alcalinas, y la adición de otros metales, para lograr buenos resultados.

A continuación en la tabla 2.3, se muestran algunos de los catalizadores usados para la reformación seca de metano, así como las condiciones en que fueron empleados ^[17].

Tabla 2.3. Catalizadores empleados en reformación seca de metano ^[17]

Catalizador	CH ₄ /CO ₂	T (K)	Conversión CH ₄	Conversión CO ₂	H ₂ /CO
NiO/CaO	8	1123	95	NA	1-2
NiO/CoO/MgO	2-8	1073	>80	NA	1-2
Mo ₂ C	1	1120	92.4	92.5	0.93
Ru/SiO ₂	1	1023	90	93	NA
Ni/Al ₂ O ₃	1	1073	67	73.7	0.93
Ni/MgAl ₂ O ₄	1	1023	85.3	96.1	0.91
1 mol% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	1	1050	71	73.2	1.03
Ir/Al ₂ O ₃	1	873	50	55	NA
NiO/MgO/SA-5205	~1	1073	~90	~88	1-2
WC	1	1120	92	93.1	0.94
Ru/Al ₂ O ₃	1	1023	35	39	NA
Ni/Mo-Al ₂ O ₃	1	973	81.4	76.7	0.81
Co/SiO ₂	1	873	41	65.4	NA
NdCoO ₃	1	1123	~90	NA	~0.9
Ni/SiC	1	1023	92	93	1
Pt/MgO	1	1013	95	NA	~1.01
Pd/ γ -Al ₂ O ₃	1	1023	84	NA	1
Ru/MgO	1	1023	39	44	NA

Esto es para el caso del metano. Por su parte para el caso de etanol, K. de Oliveira y col ^[48] desarrollaron un catalizador a base de acero inoxidable (SS 316), debido a que se ha

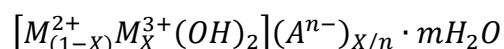
encontrado que el Fe es altamente capacitado para romper el enlace C-O. Respecto a los demás metales es un material relativamente fácil de regenerar, y de un coste económico mucho más bajo que los metales descritos anteriormente.

Foo y col ^[49], han encontrado que el Cerio es un formidable agente promotor de superficie para la reacción de reformación seca de metano, así como lo es el cobalto. Debido a que promueve la formación de hidrógeno en la superficie catalítica. Por lo cual, hoy en día se estudia intensamente las formulaciones de distintos catalizadores y promotores, que confieran un desempeño alto en el catalizador, tal que se obtengan catalizadores económicos, activos, selectivos y estables.

2.4.-Hidrotalcitas

Los Materiales mesoporosos tipo Hidrotalcita (MMTH) fueron descubiertas en 1842 en Suecia. Se trata de arcillas minerales que pueden ser de origen natural o sintético. Estos pueden ser fácilmente sintetizados y poseen alta cristalinidad. Estas poseen un rango amplio de aplicaciones como lo son el tratamiento de aguas como resinas de intercambio iónico, materiales absorbentes, catálisis, industria farmacéutica, etc. Puntualmente se trata de Hidróxidos dobles laminares (HDL) formados por hidróxidos de aluminio y magnesio.

La fórmula general para este tipo de estructuras es la siguiente ^[50]:



Donde:

M^{2+} =Iones metálicos bivalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} o Zn^{2+})

M^{3+} =Iones metálicos trivalentes (Al^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} o Fe^{3+})

A^{n-} =Anión interlaminar (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} o un anión orgánico)

X= Relación molar ($M^{2+}/(M^{2+}+M^{3+})$)

En la figura 2.8 puede visualizarse mejor la forma estructural de este compuesto. Puede notarse mejor el acomodo de los cationes en las capas externas, y el anión intermedio. Cabe mencionarse que las distancias intermoleculares son del orden de 2.1 Angstrom, mientras que las distancias entre capas son de 23.1 Angstrom.

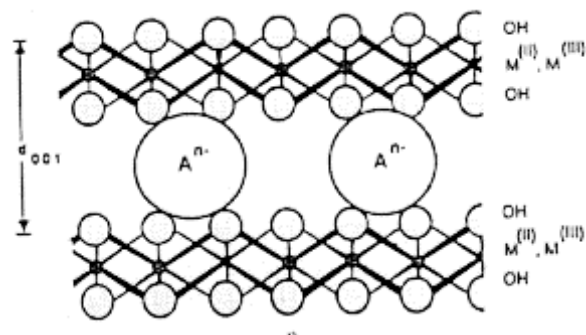


Figura 2.10. Estructura laminar tipo Hidrotalcita (Anabel Figueroa, 2014)^[57]

Dependiendo del tipo de cationes mono, di o trivalentes y de la relación entre ellos; y del tipo de aniones interlaminares se pueden obtener toda una gama de materiales con propiedades y aplicaciones únicas (Mills y col., 2012) ^[51].

Los MMTH también pueden ser materiales catalíticamente activos del tipo óxidos mixtos M^{2+} y M^{3+} , los cuales son obtenidos al tratar térmicamente a los MMTH a temperaturas superiores a los 400°C, en donde la eficiencia del catalizador dependerá de diversos parámetros regulables durante la etapa de la síntesis del precursor, así como del tratamiento térmico al cual es sometido, por ejemplo la velocidad de calentamiento, la atmosfera, el añejamiento y la temperatura ^[52].

Al ser calcinada este tipo de estructura, son generados óxidos mixtos en las capas externas, que permiten alta área específica. Lo cual permite mejor dispersión de la o las fases activas del catalizador, formando compuestos térmicamente estables, y con propiedades básicas incluso.

Los MMTH pueden ser sintetizados principalmente por los siguientes métodos ^[58]:

- Coprecipitación: Consiste en mezclar lentamente las sales metálicas con un agente precipitante ya sea básico o ácido, hasta la formación del material. Se caracteriza por ser rápido y económico; Sin embargo, presenta una gran desventaja, pues se obtienen áreas específicas bajas, para evitar estos inconvenientes pueden ocuparse algunos agentes surfactantes como el CTAB (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio) ^[14].
- Síntesis Hidrotérmica: Se trata de un método similar al de coprecipitación pero emplean sistema de presión hídrica por largos periodos de tiempo para promover la cristalinidad, lo cual lo hace desventajoso por el factor tiempo ^[53].
- Sol-gel: Consiste en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos y cierta cantidad de agua. Este método en general tiene una ventaja sobre el de precipitación, ya que permite mejores propiedades texturales y estructurales. Como el nombre lo indica, el proceso Sol-gel, involucra la formación de redes inorgánicas a través de la formación de una suspensión coloidal (sol) y la gelación (gel) de esta, como puede apreciarse en la figura 2.9:

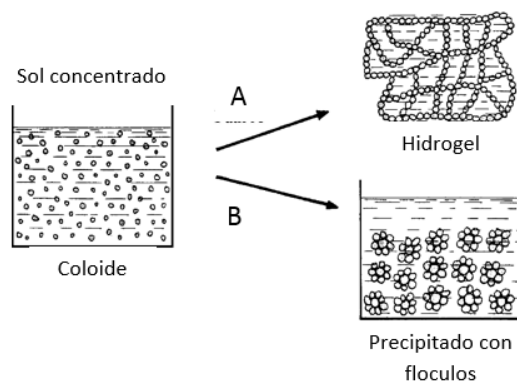


Figura 2.11. Mecanismo de formación de geles ^[53]

2.5.-Agentes aglomerantes (Binders)

El propósito principal en el uso de Binders es el obtener aglomerados de mayor tamaño mediante la unión de entidades discretas por medio de fuerzas físicas de corto alcance ya sean entre unidades elementales o entre partículas y sustancias ligantes. Dichos ligantes son sustancias que se adhieren química o físicamente a las superficies del sólido y forman uniones entre partículas de material ^[55].

Las ventajas derivadas del uso de las tecnologías de aumento de tamaño de partícula son las siguientes (Pablo García Triñanes, 2010) ^[54]:

- Mejorar las propiedades de flujo y de transporte.
- Proveer dosis específicas de granulados farmacéuticos, alimentos para el ganado, agroquímicos, etc.
- Mejorar la salud e higiene en las operaciones de manejo de sólidos y minimización de pérdidas de materiales de baja granulometría.
- Aumentar la densidad de materiales a granel.
- Formar mezclas no segregables.
- Controlar la porosidad y la relación superficie/volumen (muy importante en el manejo de catalizadores metálicos).
- Controlar la solubilidad en agua (muy importante en productos fertilizantes).
- Mejorar las propiedades mecánicas y formación de nuevas estructuras (Industria cerámica y metalúrgica).

El tamaño de las partículas, la estructura del gránulo formado, la cantidad de humedad o la tensión superficial del líquido empleado como ligante determinan la magnitud de las fuerzas interarticulares. Estas fuerzas pueden clasificarse de la siguiente forma:

1. Fuerzas por puente solido (Enlaces minerales y puentes por sinterización, por reacción química. Fundido parcial, cristalización de sustancias disueltas etc.).
2. Fuerzas de adhesión mediante uso de ligantes viscosos (Ligantes de alta viscosidad y capas de adsorción).
3. Fuerzas por puentes líquidos y fuerzas capilares (Puentes líquidos y fuerzas capilares de superficie)
4. Fuerzas de atracción en partículas sólidas (Fuerzas de valencia y Van Der Waals, Fuerzas electrostáticas y Fuerzas magnéticas).
5. Fuerzas por enlaces de acoplamiento (Dependientes de la rugosidad y porosidad del material).

Entre estas sustancias destacan la Sepiolita, Alúmina, La metil-celulosa, ácido metasilícico, ácido fosfórico, entre otros. Sin embargo, se debe ser cuidadoso con la composición en la que sea dosificado, ya que este material puede afectar superficial y estructuralmente el catalizador, como ha sido reportado para la Alúmina, la cual favorece la formación de coque en el proceso de deshidrogenación de propano (Yiwei Zhang, 2006) ^[59].

2.6.-Reactores tubulares

Se trata de un tipo de reactor continuo, que consiste en un tubo cilíndrico que usualmente opera en estado estacionario. En el cual los reactivos son consumidos de forma axial en el reactor sin tener gradientes radiales de concentración, por tanto, la velocidad de reacción únicamente varia axialmente. A continuación se hace un balance de materia, que servirá de punto de partida para deducir la ecuación de diseño de este equipo ^[30]:

$$\left(\begin{array}{c} \text{Entrada de} \\ \text{reactante "i"} \\ \text{al volumen de} \\ \text{control} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{Salida de} \\ \text{reactante "i"} \\ \text{al volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{c} \text{Desaparición del} \\ \text{reactante "i"} \\ \text{por reacción} \\ \text{química} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{c} \text{Acumulación de} \\ \text{reactante "i"} \\ \text{en el volumen} \\ \text{de control} \end{array} \right)$$

El balance es descrito por medio de los siguientes términos, en la ecuación (2.1):

$$F_{i,0} - F_i + \int_0^V r_i dV = \frac{dN_i}{dt} \quad (2.1)$$

Para obtener la ecuación de diseño, el balance deberá tomarse en un elemento diferencial del volumen del reactor tal como en la figura (2.10), considerando que en cada elemento posee velocidad de reacción uniforme, además de que se encuentra en estado estacionario) la ecuación se reescribe en la ecuación (2.2):

$$F_i(y) - F_i(y + \Delta y) + r_i \Delta V = 0 \quad (2.2)$$

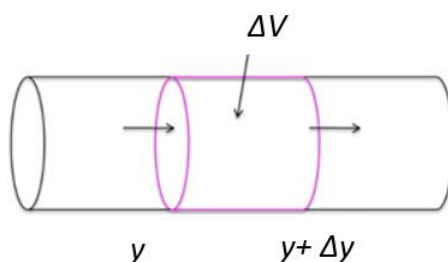


Figura 2.12. Elemento diferencial de volumen del reactor ^[30]

Es necesario precisar, que “ r_i ” es una función de la concentración del reactivo, que a su vez está en función de la posición. El elemento diferencial ΔV es producto del incremento diferencial de la posición y el área transversal ($\Delta V = A \cdot \Delta y$). Por tanto la ecuación toma la siguiente forma:

$$F_i(y) - F_i(y + \Delta y) = -A \Delta y r_i \quad (2.2)$$

Al acomodar los términos, se puede ver que toma la forma del concepto de derivada, por lo cual se le aplica el límite cuando Δy tiende a cero como se describe en (2.3):

$$-\lim_{\Delta y \rightarrow 0} \left[\frac{F_i(y+\Delta y) - F_i(y)}{\Delta y} \right] = -A r_i \quad (2.3)$$

De esta forma y mediante algunas simplificaciones algebraicas se llega a la ecuación de diseño del reactor tubular (PFR):

$$\frac{dF_i}{dV} = r_i \quad (2.4)$$

Este tipo de reactores son ideales para la operación a nivel de laboratorio, en la obtención de cinéticas, y en procesos en fase gas. En el caso de los reactores de lecho catalítico (Packed Bed Reactor, PBR) poseen muchas aplicaciones a nivel industrial, donde el flujo de reactivos pasa axialmente en el reactor, interactuando con el lecho catalítico y así alterando la composición de los reactivos. Se recurre al mismo planteamiento para la deducción de su ecuación de diseño. En este caso, el elemento diferencial ya no es de volumen de sección tubular propiamente, sino del lecho catalítico, por lo cual realizando el mismo tratamiento algebraico, se llega a la siguiente ecuación de diseño para el PBR:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i \quad (2.5)$$

Resulta una tarea bastante ardua el tomar como criterio importante en el diseño de los PBR, la transferencia de masa y calor en el lecho catalítico, debido a que en la estructura porosa del catalizador se pueden tener diferentes órdenes de magnitud en la difusión de masa.

La caída de presión dentro del lecho constituye una variable muy importante de operación para los reactores empacados. Ya que una forma de abatir este problema, es el uso de tamaños de partícula grandes, sin embargo, esto puede traer consigo baja difusión intrapartícula.

Capítulo 3: Metodologías y Materiales

3.1.- Síntesis de Catalizador Ni-Co-HDT

Estudios pasados han probado catalizadores de HDT así como precursores de los metales de Ni, Co y W fueron preparados por el método de coprecipitación (Iván R. Cervantes, 2016). Sin embargo, estos estudios fueron realizados al proceso de reformación con vapor de agua, logrando buenos resultados de conversión y selectividad hacia hidrógeno ^[18]. En la siguiente figura Puede observarse de manera esquemática los pasos de síntesis del catalizador:

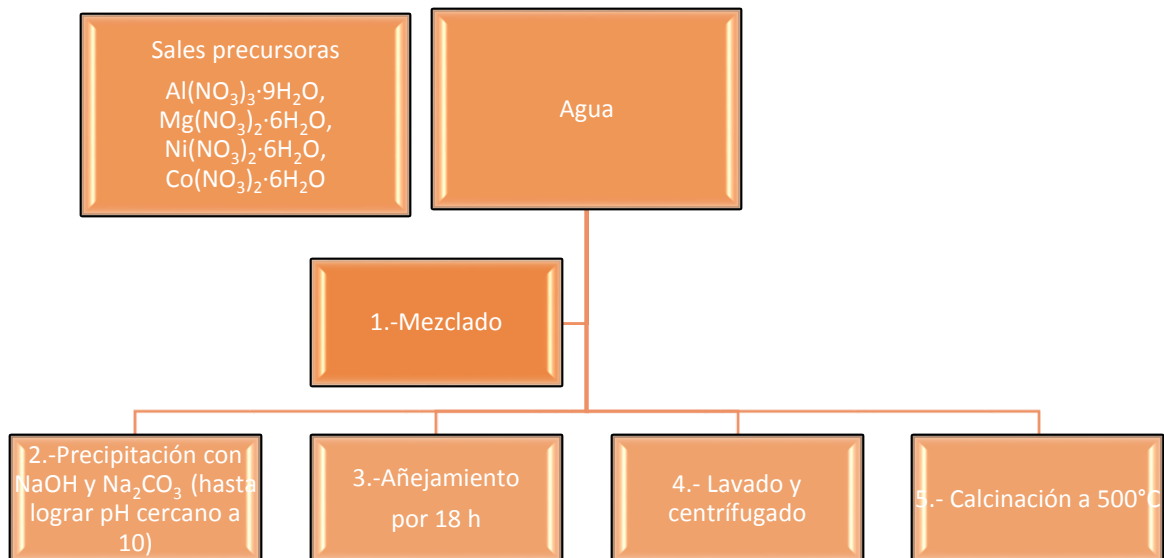


Figura 3.1. Síntesis de catalizador Ni-Co-Hidrotalcita ^[18].

La síntesis del catalizador Ni-Co-HDT, es delimitada mediante los siguientes pasos:

1. Se mezclan las sales precursoras de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en agua desionizada, para lograr una concentración 0.84M. bajo una constante agitación.
2. Posteriormente se realizó una segunda solución acuosa con NaOH y Na_2CO_3 logrando una concentración 2.25M. Una vez formadas ambas soluciones, fueron mezcladas de manera simultánea
3. Durante el goteo de soluciones alcalinas se debe lograr un pH de 9 a 10.
4. Alcanzado el pH, se deja reposar por 18 horas, a 70°C sin agitación.
5. Se debe lavar la sustancia resultante, para eliminar las trazas de solución alcalina, así como el reactivo no consumido.

6. Se centrifuga y se pasa a vacío para eliminar el agua en exceso



Figura 3.2. Envejecimiento del catalizador Ni-Co-Hidrotalcita.

3.2.- Síntesis de Binder

Para el agente aglomerante se creará una mezcla de geles de Ácido Metasilísico, y Bohemita. Estudios precedentes han demostrado la alta resistencia mecánica que pueden tener mezclas de estas sustancias con altas proporciones de ácido metasilísico respecto a la Bohemita ^[32].

La formación de ácido metasilísico se puede apreciar en la siguiente reacción:

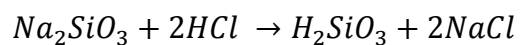


Figura 3.3. Gel de ácido metasilísico (H_2SiO_3).

Los pasos de síntesis para el ácido Metasilísico se esquematizan en la siguiente figura:

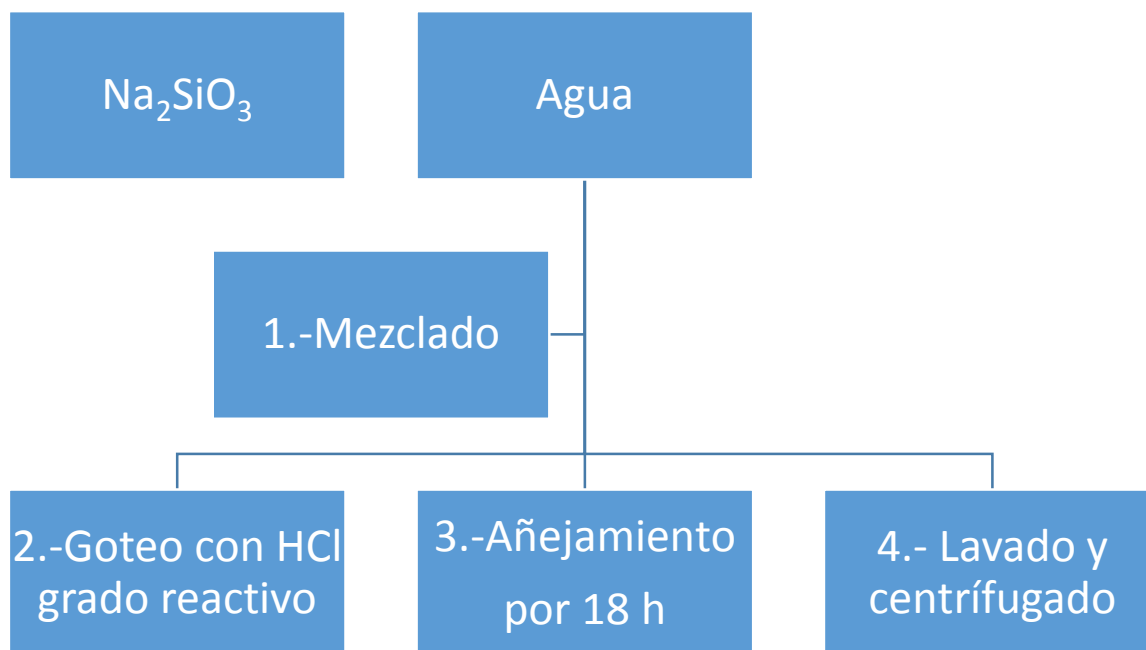
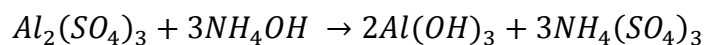


Figura 3.4. Síntesis de ácido metasilísico [32].

La síntesis de H_2SiO_3 , es delimitada mediante los siguientes pasos:

1. Se hace una solución de Na_2SiO_3 y agua desionizada aproximadamente a 20 %vol.
2. Posteriormente se añade por goteo una solución de HCl grado reactivo en constante agitación.
3. Durante el goteo de solución ácida se debe lograr un pH de 2 a 3, se debe tener el cuidado de no sobrepasar el pH, asimismo cuidar las consistencia del gel, durante la síntesis.
4. Alcanzado el pH, se deja reposar por 18 horas, a temperatura ambiente sin agitación.
5. Se debe lavar el gel con agua desionizada, para eliminar las trazas de ácido, así como de NaCl .esto se verá en un ligero aumento de pH de 3 a 5.
6. Se centrifuga y se pasa a vacío para eliminar el agua en exceso

La formación de gel de bohemita se puede apreciar en la siguiente reacción:



Los pasos de síntesis para el ácido Metasilísico se esquematizan en la siguiente figura:

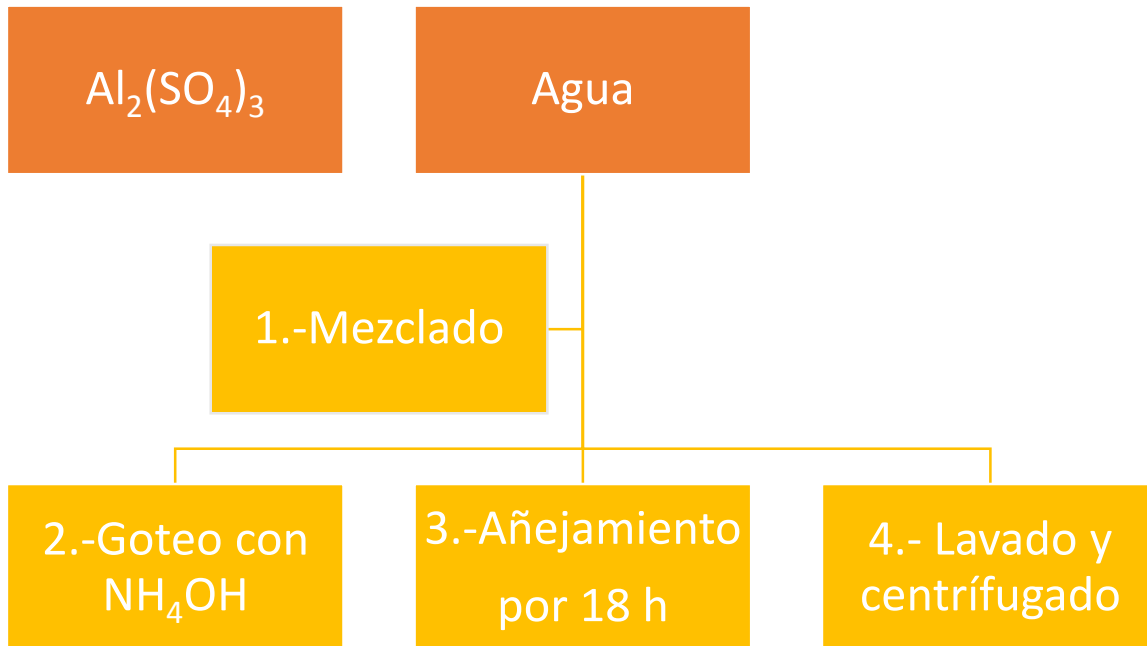


Figura 3.5. Síntesis de Bohemita ^[32].

La síntesis de H_2SiO_3 , es delimitada mediante los siguientes pasos:

1. Se hace una solución de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ y agua desionizada aproximadamente a 20 %vol.
2. Posteriormente se añade por goteo una solución de NH_4OH grado reactivo en constante agitación a 50°C .
3. Durante el goteo de solución básica se debe lograr un pH de 8 a 9, se debe tener el cuidado de no sobrepasar el pH, asimismo cuidar las consistencia del gel, durante la síntesis.
4. Alcanzado el pH, se deja reposar por 72 horas, a temperatura ambiente sin agitación.
5. Se debe lavar el gel con agua desionizada, para eliminar las trazas de NH_4OH , así como de $\text{NH}_4(\text{SO}_4)_3$.
6. Se centrifuga y se pasa a vacío para eliminar el agua en exceso.



Figura 3.6. Gel de Bohemita ^[32].

3.3.- Caracterización del catalizador

Resulta imprescindible el realizar la caracterización de un material, en este caso un catalizador para conocer ciertas propiedades morfológicas y químicas del mismo. Grosso modo pueden ser estas razones:

- 1.- Comprender la relación física, química, y de propiedades catalíticas relativas a la estructura del catalizador y su función.
- 2.- Investigar posibles causas de desactivación, proponer procedimientos para regeneración, así como seleccionar el catalizador cuyas propiedades minimicen dicha desactivación.
- 3.- Proponer mecanismos de reacción, y por ende una cinética que pueda describir correctamente la trayectoria de reacción.
- 4.- Determinar propiedades físicas y química de la estructura catalítica como (composición, tamaño de poro y área superficial) con el propósito de aplicarse al diseño del reactor.
- 5.- Establecer un control de calidad en la producción de catalizadores así como monitorear cambios en las propiedades físicas y químicas durante la preparación, activación y reacción ^[62].

3.3.1.-Fisiorción de nitrógeno

La caracterización por fisiorción de N_2 puede brindar información del área superficial específica, diámetro de poro, distribución de poro, y volumen de poro. Por su parte el área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente elimina un contaminante.

Para determinar el área específica se utiliza un absorbible, generalmente nitrógeno y la técnica BET (conocida así por las iniciales de los apellidos de los investigadores que lo desarrollaron, i.e. Brunauer, Emmet y Teller). El área específica se determina mediante una isoterma de adsorción de nitrógeno a 77 K, de la cual se obtiene el volumen de la monocapa al utilizar la ecuación de BET en la región que generalmente se encuentra en el intervalo de 0.04 a 0.3 de la presión relativa. Así, el área específica se calcula a partir del volumen de la monocapa completa y conociendo el área transversal de la molécula de N_2 absorbida ^[63].

El método de cálculo se basa en la representación de la isoterma BET en su forma linealizada habitual según la ecuación (3.1):

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{VmC} + \frac{C-1}{VmC} \frac{P}{P_0} \quad (3.1)$$

Donde:

V = Volumen de gas adsorbido a condiciones normales de temperatura y presión (760 mmHg y 273.15 K)

P = Presión parcial del adsorbato (mmHg)

P_0 = Presión de saturación del N_2 a 77K (mmHg)

Vm = Volumen del gas requerido

La clasificación de poros que actualmente se admite, como más general, es la sugerida por el IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), que señala tres grupos:

- Materiales microporosos: materiales con diámetros inferiores a 2 nm.
- Materiales mesoporos: materiales con diámetros comprendidos entre 2 y 50 nm.
- Materiales macroporos: materiales con diámetros superiores a 50 nm.

Las isothermas constan de un proceso de adsorción y otro de desorción que cuando no coinciden dan lugar a lo que se conoce como ciclo de histéresis. Estas isothermas proporcionan información del volumen adsorbido a cierta presión, permiten calcular áreas superficiales del sólido, tamaños de poro y su distribución, calores de adsorción, etc.

Las isothermas de adsorción son muy útiles para la caracterización de sólidos porosos. La IUPAC reconoce 6 tipos de isothermas de adsorción que se pueden ver en la figura 11;

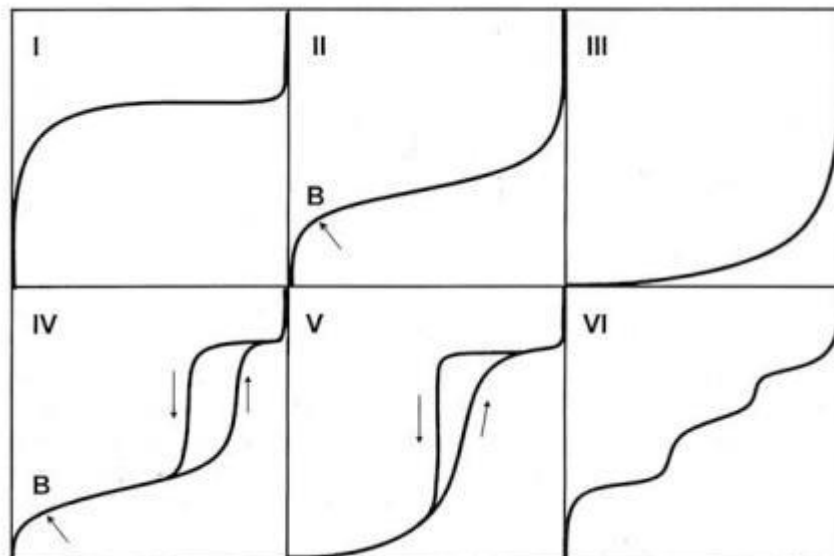


Figura 3.7. Clasificación de isothermas de adsorción (J.C.Smith 1991).

A continuación en la tabla 3.1, se describe el tipo de isoterma, así como su funcionalidad:

Tabla 3.1. Clasificación de isotermas de adsorción

Tipo	Función
Tipo I	Característica de materiales donde la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos “microporosos” .
Tipo II	Es característica de sólidos “macroporosos” o “no porosos” .
Tipo III	Esto ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja
Tipo IV	Es característica de sólidos “mesoporosos” . Pues presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas.
Tipo V	Al igual que la isoterma tipo III es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico.
Tipo VI	Este tipo de adsorción en escalones es poco frecuente, y ocurre sólo para sólidos con una superficie “no porosa” muy uniforme

Es necesario mencionar que se presenta la histéresis cuando el proceso de adsorción sigue una trayectoria y el proceso de desorción otra diferente, se forma lo que se conoce como ciclo de histéresis. Estas isotermas proporcionan información del volumen adsorbido a cierta presión, permiten calcular las áreas superficiales del sólido, tamaños de poro y su distribución y los calores de adsorción ^[57].

La histéresis formada por las isotermas se clasifica en cuatro diferentes tipos ^[57]:

- Tipo A: Característica de capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos, y de capilares.
- Tipo B: Característica de poros formados por láminas paralelas.
- Tipo C: Característica de materiales con poros esferoidales todos con un radio de la cavidad circular pero con entradas de varios tamaños.
- Tipo D: Tipo raro de histéresis poco frecuente.
- Tipo E: Ocurre para poros grandes y radios efectivos variables.

El análisis se llevó a cabo en el Instituto Mexicano del Petróleo, en un equipo Quantachrome Nova Win versión 11.0®.

3.3.1.-Difracción de rayos X (XRD)

El análisis de difracción de Rayos X del acrónimo del inglés XRD (X-Ray Diffraction), permite determinar de manera cualitativa y cuantitativa la cantidad de fases cristalinas presentes en un material. Esto gracias a que cuando un haz de rayos X incide sobre el material con un ángulo 2θ , se produce una difracción de estos rayos X y esta radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ . La forma de proceder en los experimentos consiste en realizar un barrido partiendo de ángulos 2θ bajos hasta altos que se conozcan las especies químicas que se encuentran en un material de acuerdo a sus fases cristalinas.

El principio de funcionamiento fue descrito en 1912, por W.L.Bragg ya que hizo chocar contra la superficie del cristal formando un ángulo θ , la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación.

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{h|k} \cdot \text{sen}(\theta) \quad (3.2)$$

Donde:

$d_{h|k}$ = distancia interplanar

n = orden de refracción

λ = longitud de onda

θ = ángulo de incidencia

Para los estudios analíticos de difracción, la muestra cristalina se muele hasta obtener un polvo fino homogéneo. De esta forma, los cristales están orientados en todas las direcciones posibles y por tanto, cuando un haz de rayos X atraviesa el material, se puede esperar que un número significativo de partículas estén orientadas de tal manera que cumplan la condición de Bragg de la reflexión para todos los espaciados interplanares posibles.

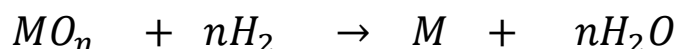
3.3.2.-Termoreducción programada (TPR)

Grosso modo el análisis de reducción a temperatura programa, es básicamente es una técnica para caracterizar los óxidos presentes en un material, como función del consumo de hidrógeno o algún otro agente reductor en un intervalo de temperaturas. Cuando la temperatura alcanza el valor requerido para la reducción de alguna de las especies presentes en la muestra, se producirá un consumo de hidrógeno que será medido por un

detector ^[58]. Cada máximo obtenido, se asocia a un proceso de reducción diferente y se caracteriza por la temperatura máxima de reducción por medio de un flujo de Hidrógeno y un incremento gradual de la temperatura ^[64]. Al poder observar los cambios en el número de oxidación en alguna de las especies, nos permite saber los cambios en los números de oxidación de las especies metálicas dentro del material en cuestión. Esto permite saber lo siguiente:

- Posibles interacciones entre metal y soporte
- Eficiencia del pretratamiento en los catalizadores
- Efecto de promotores en el catalizador
- Influencia de una fase cristalina sobre la reducibilidad de un componente

La reacción global para la reducción de cualquier reacción es la siguiente:



Donde:

MO_n = Óxido metálica

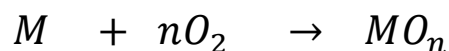
M = Especie metálica reducida

n = Coeficiente estequiométrico

Es preciso mencionar que se trata de una etapa crítica en la síntesis de materiales catalíticos, debido a que de no tenerse un buen control en esta etapa, podría no obtenerse el grado de reducción necesaria en la especie metálica. Por otra parte, puede originarse la sinterización de la especie metálica o más bien, la aglomeración de sitios activos en el catalizador.

3.3.4.-Oxidación a temperatura programada (TPO)

El análisis de reducción a temperatura programa, básicamente es una técnica para observar de forma cualitativa el grado de oxidación de un metal, así como la cantidad de compuestos orgánicos presentes en el mismo, por ejemplo, el coque en el catalizador en un material, por medio de un flujo de una mezcla oxidante de O_2 y un gas inerte que sirve como acarreador, así como un incremento gradual de la temperatura ^[58]. Esto permite un mejor conocimiento del comportamiento oxido-redox del catalizador. La reacción que describe este procedimiento es la siguiente:



3.3.5.-Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Por sus siglas en inglés (*Scanning electron microscopy*), que es una técnica de la que puede obtenerse información pertinente a la morfología de la superficie, Simulación 3D empleando escala de grises, o bien también en acoplamiento a un Espectrómetro de dispersión de energía (EDS) puede dar información sobre la composición de un material.

Esta técnica se basa en la incidencia de un haz de electrones sobre la muestra estudiar, y las señales que surgen son captadas por detectores especializados, los cuales plasman sus resultados en alguna interfaz Hombre-Máquina.

Los electrones del haz interactúan con los átomos de la muestra, y van perdiendo su energía conforme penetran en ella. Al volumen de interacción se le conoce como “Zona de interacción primaria”. De esta zona pueden emitirse los siguientes tipos de señales:

- Electrones retrodispersados: Producidos cuando los electrones del haz son desviados hacia la superficie de entrada, tras colisionar con uno o varios núcleos de los átomos y abandonan la muestra.
- Electrones secundarios: Estos se producen cuando algún electrón del haz pasa muy cerca del núcleo de algún átomo, proporcionando a algunos de los electrones de la muestra la suficiente energía para salir.
- Electrones Auger: Cuando un electrón secundario es expulsado, queda una vacancia que es ocupada por un electrón que se encuentre en la capa más externa, y este reajuste trae una liberación de energía. Esto puede dar información sobre composición, y sobre las capas superficiales.
- Rayos X: El exceso de energía puede ser compensado mediante emisión de rayos X, con energías características de cada elemento, dando la misma información que en los rayos Auger, con la diferencia que el reajuste de electrones puede provenir de capas más profundas de la muestra.



Figura 3.8. Interacción de haz de electrones con la muestra

3.4.- Formulación de gránulos catalíticos

Resulta importante encontrar una composición Catalizador-Binder, de tal suerte que posea buena resistencia mecánica y térmica, debido a que las condiciones de reacción serán poco severas, y el catalizador debe encontrarse en condiciones integrales en la evaluación. Primeramente debe encontrarse una mezcla de geles para encontrar el Binder más adecuado para el catalizador. Se han realizado estudios precedentes donde se ha encontrado que a medida que se aumenta la concentración de ácido metasilícico en mezclas $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se mejoran las propiedades mecánicas del Binder, aplicado a esferas de 1/8 de pulgada, como se muestra en la tabla 3.1 (Jennipher P. Cabrera, 2016) ^[60].

Tabla 3.2. Resistencia a la ruptura para mezclas de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[60]

%Peso de SiO_2	%Peso de Al_2O_3	Resistencia a la ruptura (lb_f)
0	100	13.022
5	95	13.969
10	90	14.206
15	85	19.363
20	80	27.779
25	75	31.105
100	0	39.27

Sin embargo como es expuesto anteriormente, la alúmina es un precursor importante para la formación de coque en la superficie catalítica (Yiwei Zhang, 2006) ^[59], Por lo que resulta no conveniente exceder sus proporción en el Binder, Por lo cual se harán pruebas en otras mezclas con mayor contenido de SiO_2 .

En el caso del catalizador se harán pruebas de resistencia mecánica, variando la cantidad de catalizador, en función de la mejor mezcla de gel, ya que por sí mismo el catalizador en forma esférica de 1/8 de pulgada de diámetro, posee una resistencia a la ruptura de 2.0135 lb_f. Razón por lo cual es necesaria la incorporación de una sustancia que mejore dichas propiedades.

Los análisis que se reportan de Resistencia Mecánica a la Compresión de las esferas, fueron realizados en el Departamento de Ingeniería de los Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco. El equipo utilizado fue la Maquina de ensayos universales marca UNITED Modelo SSTM-1[®] La cual posee una celda de carga de 10 kN.

La velocidad de carga utilizada para realizar la prueba a cada una de las muestras fue de 0.02 in/min.

En la figura 6, se puede observar de una mejor manera el equipo de ensayos universales, donde se realizarán las pruebas al material catalítico.



Figura 3.9. Equipo de ensayos universales marca UNITED Modelo SSTM-1®. Departamento de Ingeniería de los Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Azcapotzalco

3.5.-Modelado en 2D de reactor tubular en estado estacionario

3.5.1.-Balance de masa

El principio de conservación para cualquier reactor exige que la *masa* de la especie *i* en un elemento diferencial de volumen ΔV en el reactor obedezca el siguiente enunciado (Smith 1991);

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Vel. de} \\ \text{alimentación de } i \\ \text{al elemento de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Vel. de salida} \\ \text{de } i \text{ del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Vel. de producción} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Vel. de acumulación} \\ \text{de } i \text{ en el elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\}$$

Una de las características claves de este enunciado es el tamaño del elemento de volumen y su relación con el término de velocidad de producción. El elemento debe ser lo suficientemente pequeño para que la concentración y la temperatura sean uniformes en toda su extensión (Smith 1991). Se puede considerar un elemento diferencial de volumen de un reactor catalítico en la figura (3.10);

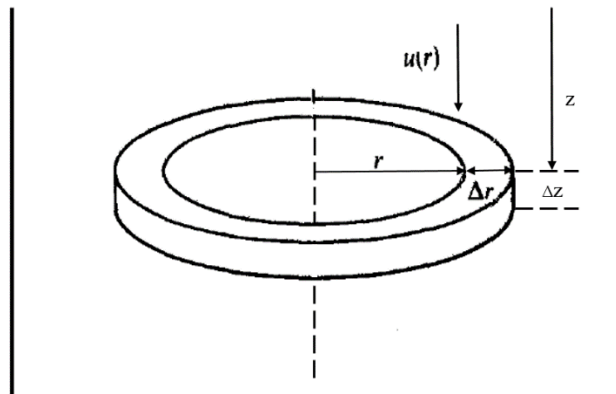


Figura 3.10. Elemento anular en un reactor catalítico de lecho fijo (J.C.Smith 1991) [65]

Se tienen las siguientes consideraciones:

- El elemento diferencial de volumen tiene radio r , anchura Δr y altura Δz
- El fluido reactante se encuentra de forma isotérmica.
- La difusión radial y la longitudinal pueden expresarse por medio de la ley de Fick, con $(D_e)_r$, y $(D_e)_L$. Estas son las difusividades efectivas basadas en el área total perpendicular a la dirección de la difusión, las cuales debido a las dimensiones del reactor, se consideraran constantes a lo largo del lecho catalítico.
- El elemento diferencial de volumen ($\Delta v = 2\pi r \Delta r \Delta z$), contiene tantos gránulos catalíticos como el fluido que los rodea.
- La concentración de la fase fluida es constante dentro del elemento y se conoce la velocidad total en términos de esta concentración global del fluido.
- La velocidad axial del fluido reaccionante puede variar en dirección radial. Se describirá como una velocidad de flujo superficial local $u(r)$, basada en el área total (vacía y no vacía) de la sección transversal.

El transporte de masa en coordenadas cilíndricas se representa por medio de la siguiente ecuación (Bird, Stewart, Lightfoot 2006) ^[66]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (v \cdot \nabla C_i) = D_e \nabla^2 C_i + r_{ij} \quad (3.1)$$

Desarrollando los operadores vectoriales gradiente, divergencia ($v \cdot \nabla C_i$) y laplaciano ($\nabla^2 C_i$), se obtiene la siguiente expresión ^[66]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = D_e \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + r_{ij} \quad (3.2)$$

Tomando en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente, y transformando los términos de concentración a conversión, se llega a la ecuación (3.3)

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \frac{\partial x^2}{\partial z^2} - \frac{\rho_B r_p}{\frac{G}{PM} y_{A0}} = 0 \quad (3.3)$$

Donde:

r_p = Velocidad total de desaparición del reactante por unidad de masa del catalizador

ρ_B = Densidad del lecho catalítico (kg/m^3)

u = Flujo superficial en la dirección axial (ml/s)

D_e = Difusividad efectiva (m^2/s)

G = Gasto másico superficial ($\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$)

PM = Masa molar promedio de la mezcla alimentada (kg/mol)

y_{A0} = Fracción mol del reactivo limitante

Las condiciones de frontera para el balance de masa, son las siguientes ^[30,31]:

$$x(r, 0) = 0, \quad z = 0 \quad \text{En} \quad 0 \leq r \leq R \quad (3.4)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(0, z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{En} \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.5)$$

$$\frac{\partial x}{\partial r}(R, z) = 0, \quad r = R \quad \text{En} \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.6)$$

La descripción detallada de la obtención de la ecuación de balance de masa esta detallada en el apéndice A.

3.5.2.-Balance de energía

El balance de energía sigue los mismos principios que el balance de conservación de materia, y toma la siguiente forma ^[65,30]:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en corrientes} \\ \text{entrantes al elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía en las corrientes} \\ \text{que salen del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Energía transferida de} \\ \text{los alrededores al} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Acumulación de} \\ \text{energía en el} \\ \text{elemento de volumen} \end{array} \right\}$$

La forma vectorial del balance de energía en coordenadas cilíndricas es la siguiente ^[66]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla T) = \frac{K_e}{\rho C_p} \nabla^2 T - \frac{\Delta H}{\rho C_p} r_{ij} \quad (3.7)$$

Desarrollando los operadores vectoriales y aplicando las mismas consideraciones que al transporte de masa se llega a la siguiente expresión ^[65]:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{G C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\rho_B \Delta H r_P}{G C_p} = 0 \quad (3.9)$$

Donde:

K_{eff} = Conductividad térmica efectiva (W/m K)

G = Gasto másico superficial (kg/m²s)

C_p = Capacidad calorífica de la mezcla alimentada (J/mol K)

ΔH = Calor de reacción (J/mol K)

U = Coeficiente global de transferencia de calor (W/m²K)

Las condiciones de frontera para el balance de energía, son las siguientes ^[30,65]:

$$T(r, 0) = T_0, \quad z = 0 \quad \text{en} \quad 0 \leq r \leq R \quad (3.10)$$

$$\frac{\partial T}{\partial r}(0, z) = 0, \quad r = 0 \quad \text{en} \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.11)$$

$$U(T_w - T_s) = -K_{eff} \left. \frac{\partial T}{\partial r} \right|_w \quad r = R_i \quad \text{En} \quad 0 \leq z \leq L \quad (3.12)$$

Se puede apreciar que a pesar que en el centro del reactor el gradiente de temperaturas es cero, pero no lo es así en la pared puesto que las características de la transferencia de calor en la pared (balance de energía en la chaqueta del reactor ^[30]), determinan esta condición de frontera ^[31].

3.6.-Transferencia de masa y calor durante la reacción

En el diseño de reactores catalíticos, es necesario considerar la transferencia de masa y calor. Debido a que los gradientes de temperatura intragranular pueden afectar considerablemente la velocidad de reacción ^[65]. Estos gradientes son debido, a que la porosidad del lecho afecta la transferencia de calor debido a la fracción de espacios vacíos (ϵ).

Una forma más clara para apreciar los efectos de la transferencia de masa y calor intragranular es mediante el factor de efectividad ya que este es una función de los coeficientes efectivos (D_{eff} y K_{eff}).

$$r_P = \eta r_S = \eta f(C, T) \quad (3.13)$$

3.7.1.-Factor de efectividad no isotérmico

El factor de efectividad no isotérmico (η) permite obtener una velocidad (r_P) global de reacción (ver ecuación 3.13). Esto puede demostrarse mediante la ecuación (3.14).

$$\eta = \frac{\text{velocidad real para la totalidad del gránulo}}{\text{velocidad evaluada en el granulo catalitico}} = \frac{r_P}{r_S} \quad (3.14)$$

Para valores de η muy cercanos a la unidad, la interpretación es que el volumen del gránulo catalítico reacción totalmente junto con el fluido reactante, debido a que el reactante es capaz de difundirse dentro de los poros del catalizador. En pocas palabras toda la superficie es completamente efectiva ^[65].

Para valores de η bajos, la reacción solo es llevada a cabo en la superficie externa del gránulo, y no permea el interior del mismo. Lo cual puede deberse a catalizadores de gran tamaño, o bien a catalizadores muy activos ^[65].

Es posible usar la definición isotérmica de η , solo que debe obtenerse de un balance diferencial de masa y energía. Considerando una reacción irreversible de primer orden $A \rightarrow B$ en un elemento diferencial de volumen, del balance de masa se obtiene la siguiente expresión ^[65]:

$$\frac{d^2C}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dC}{dr} - \frac{k \rho_p}{D_e} C = 0 \quad (3.15)$$

Las condiciones de frontera de esta ecuación diferencial en $r=0$ y $r=r_s$, son las siguientes:

$$\frac{dC}{dr} = 0 \quad (3.16)$$

$$C = C_s \quad (3.17)$$

En cuanto al balance de energía en la ecuación (3.18) se puede ver la ecuación resultante del balance diferencial, y en (3.19) y (3.20) sus respectivas condiciones de frontera:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dT}{dr} - \frac{k \rho_p C}{K_e} \Delta H = 0 \quad (3.18)$$

$$\frac{dT}{dr} = 0 \quad (3.19)$$

$$T = T_s \quad (3.20)$$

Ya han sido resueltas las ecuaciones diferenciales descritas anteriormente, de forma numérica para obtener perfiles de temperatura y concentración (Weisz & Hicks, 1962) ^[65,30]. Sin embargo, se ha obtenido η de tal suerte que puede usarse bajo condiciones isotérmicas y no isotérmicas, siempre que K sea evaluada a la temperatura de la superficie (T_s) del catalizador. El parámetro η se ha obtenido a partir de tres parámetros adimensionales como se ve en las ecuaciones (3.21), (3.22) y (3.23):

1.- Modulo de Thiele Φ_s :

$$3(\Phi_s) = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{K \rho_p}{D_{eff}}} \quad (3.21)$$

2.- Número de Arrhenius:

$$\gamma = \frac{E_A}{R T_s} \quad (3.22)$$

3.- Parámetro de calor de reacción:

$$\beta = \frac{(-\Delta H) D_e C_S}{K_e T_S} \quad (3.23)$$

Para una reacción exotérmica ($\beta+$) la temperatura se eleva hacia el interior del gránulo. El aumento de velocidad de reacción que acompaña a la elevación de temperatura, contrarresta sobradamente la reducción de velocidad provocada por la disminución de la concentración de reactante. Entonces, los valores de η son superiores a la unidad. Aun cuando $\eta > 1$ aumenta la velocidad por gránulo y, por consiguiente, la producción por unidad de masa de catalizador, pueden presentarse también algunas desventajas. Por ejemplo, con valores de η altos, habrá un gran aumento de temperatura hacia el centro del gránulo, lo que provoca sinterización y desactivación del catalizador. El producto deseado puede quedar sujeto a una reacción adicional con formación de un producto indeseable, o pueden presentarse reacciones secundarias. Si estas reacciones tienen energías de activación más altas que la de la reacción deseada, la elevación de la temperatura reducirá la selectividad.

En una reacción endotérmica se presenta una disminución de la temperatura y de la velocidad en el interior del gránulo. Por tanto, η es siempre inferior a la unidad. Puesto que la velocidad disminuye al descender la temperatura, el efecto de la resistencia a la transferencia de calor también disminuye. Por consiguiente, las curvas que se observan en la Figura (3.11) para diversos valores de η están más cercanas entre sí para las reacciones endotérmicas, es decir $\eta < 1$ [65].

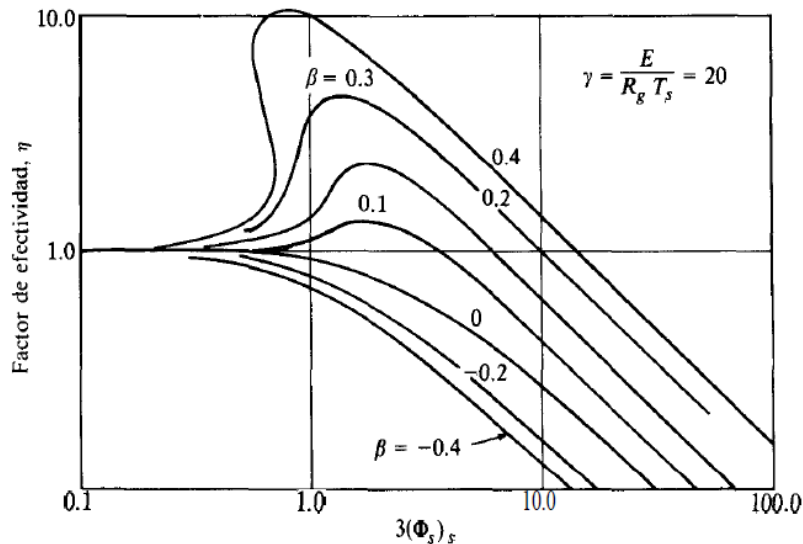


Figura 3.11, Factor de efectividad no isotérmico para reacciones de primer orden [65].

3.7.-Resolución numérica de ecuaciones diferenciales parciales

Una ecuación diferencial parcial (PDE), es una ecuación diferencial con más de una variable independiente como puede observarse en la siguiente ecuación ^[67,68]:

$$A \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + B \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} + C \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + D \frac{\partial f}{\partial x} + E \frac{\partial f}{\partial y} + Fy + G = 0$$

Existe un criterio discriminante para clasificar estas ecuaciones de acuerdo a sus coeficientes y es el siguiente ^[67]:

- Si $B^2 - 4AC < 0$, Se trata de una ecuación diferencial elíptica.
- Si $B^2 - 4AC = 0$, Se trata de una ecuación diferencial parabólica.
- Si $B^2 - 4AC > 0$, Se trata de una ecuación diferencial hiperbólica.

La diferencia más notable que existe entre las ecuaciones diferenciales parabólicas e hiperbólicas, con las elípticas. Es el tipo de condiciones de frontera asociadas a cada caso. Debido a que en las ecuaciones parabólicas e hiperbólicas, las condiciones de frontera se especifican en uno de los extremos de la región, y la solución del sistema se encuentra alejándose de esa frontera. Mientras que las ecuaciones diferenciales parciales elípticas, poseen condiciones de frontera que se ajustan a todo el contorno de una región cerrada ^[68].

3.7.1.-Método de diferencias finitas

El método numérico de diferencias finitas se basa principalmente en reemplazar las derivadas de la PDE, en variables discretas. Para después generar una malla de variables independientes, para así obtener un número finito de ecuaciones algebraicas ^[68] y poder resolverse mediante tratamiento algebraico.

Existen algunas formas de discretización, entre las cuales destacan la discretización hacia adelante y hacia atrás (explícita e implícita) ^[67,68].

Para poder ilustrar las formas de discretización, se considerará la ecuación de calor en coordenadas rectangulares (3.24):

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (3.24)$$

- Método explícito (hacia adelante): En este caso se discretiza en diferencias centrales la derivada de segundo orden, y hacia adelante en la primera derivada:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{x,t} = \frac{T(x+\Delta x,t) - 2T(x,t) + T(x-\Delta x,t)}{\Delta x^2} \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{x,t} = \frac{T(x,t+\Delta t) - T(x,t)}{2\Delta t} \quad (3.26)$$

Se le conoce como método explícito debido a que existe una forma de determinar los valores nuevos para T en este caso, a partir de los valores anteriores (ya conocidos), la forma del mallado se puede observar en la figura (3.12):

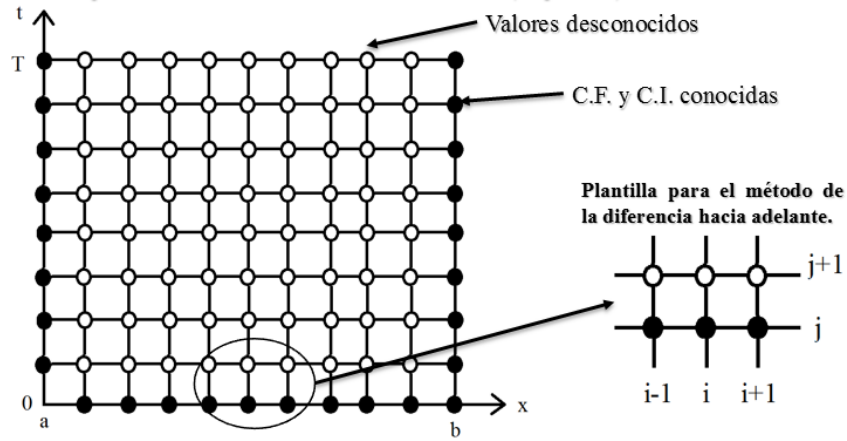


Figura 3.12. Mallado para el método explícito de diferencias finitas (T. Sauer) ^[68].

- Método implícito (hacia atrás): Este método es empleado para magnificar el error de truncamiento que se incurre en el método explícito. Esto se logra de una forma sencilla ^[67]. Primeramente se discretiza la ecuación (3.24) en dos direcciones la derivada de segundo orden, mientras que la otra derivada se discretiza hacia adelante, como en (3.27) y (3.28):

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Big|_{x,t} = \frac{T(x+\Delta x,t+\Delta t) - 2T(x,t+\Delta t) + T(x-\Delta x,t+\Delta t)}{\Delta x^2} \quad (3.27)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \Big|_{x,t} = \frac{T(x,t+\Delta t) - T(x,t)}{2\Delta t} \quad (3.28)$$

Es necesario decir que existen otros criterios para discretizar una PDE, como el Crank-Nicholson, lo cual resulta en brindar soluciones incondicionalmente estables. No así el método explícito que su error depende de los coeficientes de las ecuaciones algebraicas resultantes. También existen otros métodos de resolución de PDE, como lo es la colocación ortogonal, o por elementos finitos, los cuales también poseen ventajas como los métodos implícitos. Sin embargo, la manipulación algebraica resulta más compleja que los métodos de diferencias finitas.

3.8.-Propiedades de transporte

3.8.1-Difusividad efectiva

En el caso del coeficiente de difusividad, se debe tomar en cuenta que si bien los gases reactantes se difundirán sobre una superficie, el material donde se difundirán es un material poroso, donde la difusividad global (D_{AB}) debe recibir correcciones debido a:

- La distribución tortuosa de los poros, no permite saber la trayectoria de la difusión
- La difusión no solamente se ve influenciada por la superficie del catalizador, sino también por las paredes de los poros, y de esta forma interviene la Difusividad de Knudsen (D_K).

En este caso el parámetro importante es el tamaño del poro. La difusividad global es una función de la velocidad molecular y de la trayectoria libre media; esto es, de la temperatura y la presión. La difusividad de Knudsen depende de la velocidad molecular y del radio de poro

Primeramente se tiene una expresión para la difusividad efectiva de acuerdo al modelo de poros en desorden donde se supone que el transporte en el gránulo se verifica por una combinación de difusión a través de las regiones macro (de fracción de espacios vacíos ϵ_M), las regiones micro (de fracción de espacios vacíos ϵ_μ) y una contribución que implica ambas regiones. Se supone que tanto la región micro como la macro, pueden representarse como poros cilíndricos rectos de radios promedio \bar{a}_M y \bar{a}_μ . La magnitud de las contribuciones individuales depende de las áreas transversales efectivas (perpendiculares a la dirección de difusión) ^[65]. El modelo de poros en desorden se representa con la ecuación 3.16:

$$D_{eff} = \bar{D}_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3\epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \bar{D}_\mu \quad (3.16)$$

Donde \bar{D}_M y \bar{D}_μ , se calculan de la siguiente forma:

$$\frac{1}{\bar{D}_M} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_M} \quad (3.17)$$

$$\frac{1}{\bar{D}_\mu} = \frac{1}{D_{AB}} + \frac{1}{(D_K)_\mu} \quad (3.18)$$

De acuerdo al modelo de poros en desorden, la difusividad efectiva para un sistema monomodal, se simplifica la ecuación (3.16) haciendo que únicamente dependa de los microporos o los macroporos según sea el caso:

$$\mathcal{D}_{eff} = D_M * \varepsilon_M^2 \quad (3.19)$$

$$\mathcal{D}_{eff} = D_\mu * \varepsilon_\mu^2 \quad (3.19)$$

Las difusividades de Knudsen en los macroporos y microporos se calculan de la calculan con las siguientes ecuaciones:

$$(D_K)_M = 9.70 \times 10^3 \bar{a}_M \left(\frac{T}{M_A} \right)^{1/2} \quad (3.21)$$

$$(D_K)_\mu = 9.70 \times 10^3 \bar{a}_\mu \left(\frac{T}{M_B} \right)^{1/2} \quad (3.22)$$

En el caso de la Difusividad global existen muchas alternativas como lo son el modelo de Chapman-Enskog ^[29], Lennard-Jones ^[29], entre otros. Sin embargo, son válidos únicamente para moléculas polares, y moléculas como el CO_2 no es polar (momento dipolo=0).

El modelo presentado por Füller y col. (1965) ^[29], permite una estimación de la difusividad global, usando únicamente la contribución de volúmenes atómicos de difusión por grupo funcional dentro de las moléculas mediante la ecuación (3.23):

$$\mathcal{D}_{AB} = \frac{0.00143 * T^{1.75}}{P M_{AB}^{1/2} \left(\sqrt[3]{\sum v_1} + \sqrt[3]{\sum v_2} \right)^2} \quad (3.23)$$

D_{AB} = Difusividad global (cm^2/s)

P = Presión total (atm)

$\sum v_1$ = Sumatoria de volúmenes atómicos de difusión dentro de la molécula por contribución de grupo funcional

T = Temperatura (K)

M_{AB} = Peso molecular promedio (g/mol)

3.8.2.-Conductividad térmica efectiva

La conductividad térmica efectiva es la energía transferida por unidad de área total del solido poroso.

Es posible encontrar valores bajos de K debido al gran número de espacios vacíos que impiden el transporte de energía integro. Además, la trayectoria a través de la fase sólida ofrece una considerable resistencia térmica. Este comportamiento se comprende claramente al considerar a estos materiales como un conjunto de partículas que están en contacto entre sí solamente por medio de puntos adyacentes. Se ha comprobado experimentalmente que dichos puntos de contacto son regiones de alta resistencia térmica [65].

Los materiales tales como los gránulos de alúmina, pueden considerarse como un conjunto poroso dentro de un segundo sistema poroso. Cada una de las partículas de las que está constituido el gránulo consiste en una región microporosa. Estas partículas tienen puntos de contacto con otras partículas similares y están rodeadas de regiones macroporosas, de manera análoga al sistema de poros bidisperso [65] considerado en el coeficiente de difusión efectivo. Cuando se consideran de esta manera, la conductividad térmica del sólido global tiene poca influencia sobre K_{eff} . La conductividad efectiva puede estimarse de la siguiente forma:

$$K_e = K_s \left(\frac{K_G}{K_s} \right)^{1-\epsilon_s} \quad (3.24)$$

K_G = Conductividad térmica del fluido

K_s = Conductividad térmica del sólido

ϵ_s = fracción de fase sólida

Para el caso de la conductividad de la mezcla gaseosa, se usa el método propuesto por Chung y col (1988) [29],

$$\frac{\lambda M'}{\eta C_V} = \frac{3.75 \psi}{C_V/R} \quad (3.25)$$

$K_G = \lambda$ = Conductividad térmica de mezcla gaseosa (W/m K)

η = viscosidad de mezcla gaseosa (Ns/m²)

C_V = Capacidad calorífica a vol. constante (J/mol K)

R = Constante de los gases ideales (J/mol K)

M' = Peso molecular (kg/mol)

En el caso de la conductividad térmica del material sólido se han encontrado distintas correlaciones para su cálculo, basadas en el análisis multilíneal de datos experimentales^[61]. Esto se puede obtener mediante las siguientes ecuaciones:

$$k_{\text{sólido}} = \ln a + b * \ln[T] + c * T + \left(\frac{d}{T}\right) \quad (3.26)$$

Donde:

T = Temperatura en K

$k_{\text{sólido}}$ = Conductividad térmica del sólido en $\left[\frac{W}{cm \cdot K}\right]$

Se debe obtener la conductividad térmica por especie en el catalizador, y sumar las conductividades afectadas por su fracción peso como se ve en la ecuación 3.27:

$$K_S = \sum_{i=1}^2 x_{w_i} k_i \quad (3.27)$$

Donde:

x_{w_i} = Fracción peso de componente i

k_i = Conductividad térmica de componente i en $\left[\frac{W}{cm \cdot K}\right]$

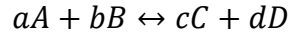
3.9.-Termodinámica del equilibrio químico

El reformado de metano con CO₂, se considera una alternativa prometedora al reformado con vapor. Se trata de una reacción endotérmica, favorecida por altas temperaturas y bajas presiones. Termodinámicamente, la reacción de reformado seco puede ocurrir a temperaturas superiores a 640 °C^[14]. Requiriendo menos energía que la reformación catalítica de Metano o de Metanol, además de que posee otras ventajas como lo es una alimentación libre de Azufre, el cual puede constituirse como un veneno en el catalizador. Así como su fácil manejo y baja toxicidad con respecto de otros hidrocarburos^[21].

A priori al evaluar un catalizador, ya sea para esta reacción o para otras, se debe tener una idea del aprovechamiento que estas pueden tener. Es decir, si estás se aproximan al equilibrio químico.

El equilibrio químico se define como la condición termodinámica donde no existen cambios en las concentraciones de los reactivos, y se puede obtener información sobre la conversión máxima que ofrece el sistema catalítico ^[22].

Para la siguiente reacción reversible:



El equilibrio químico puede ser determinado de la siguiente forma ^[23]:

$$K_{eq} = \frac{y_{productos}}{y_{reactivos}} = \frac{y_C^c y_D^d}{y_A^a y_B^b} \quad (3.28)$$

Es necesario para calcular las concentraciones “ y_i ”, se debe hacer un balance de moles en función del grado de avance de la reacción ^[22];

$$n_R = n_i + \varepsilon \vartheta \quad (3.29)$$

Dónde:

n_i = Moles iniciales de especie i

ε = grado de avance

ϑ = coeficiente estequiométrica

Se define el grado de avance como la relación entre el cambio en el numero total de moles de una especie y su coeficiente estequiométrico. Se puede calcular la constante de equilibrio mediante la expresión (3.30):

$$\ln K_{eq} = - \frac{\Delta G_0^\circ}{RT} \quad (3.30)$$

Donde el ΔG_0° y sus parametros se calculan de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta G_0^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (3.31)$$

3.10.-Evaluación Catalítica

Primeramente se realizó una evaluación en reactor diferencial. Esto se realizó con el catalizador en polvo en cantidades muy pequeñas ($W_{cat}=1g$), primeramente para obtener la velocidad de reacción sin resistencias al transporte de masa y energía considerando que toda la superficie del gránulo este expuesta ^[65] (r_p), esto nos permitirá obtener tanto los datos cinéticos, el factor de efectividad, . A continuación en la figura (3.13) se presenta un diagrama de flujo de la instalación donde se llevó a cabo la reacción en reactor integral, y en la tabla (3.3) se observa la descripción de los equipos:

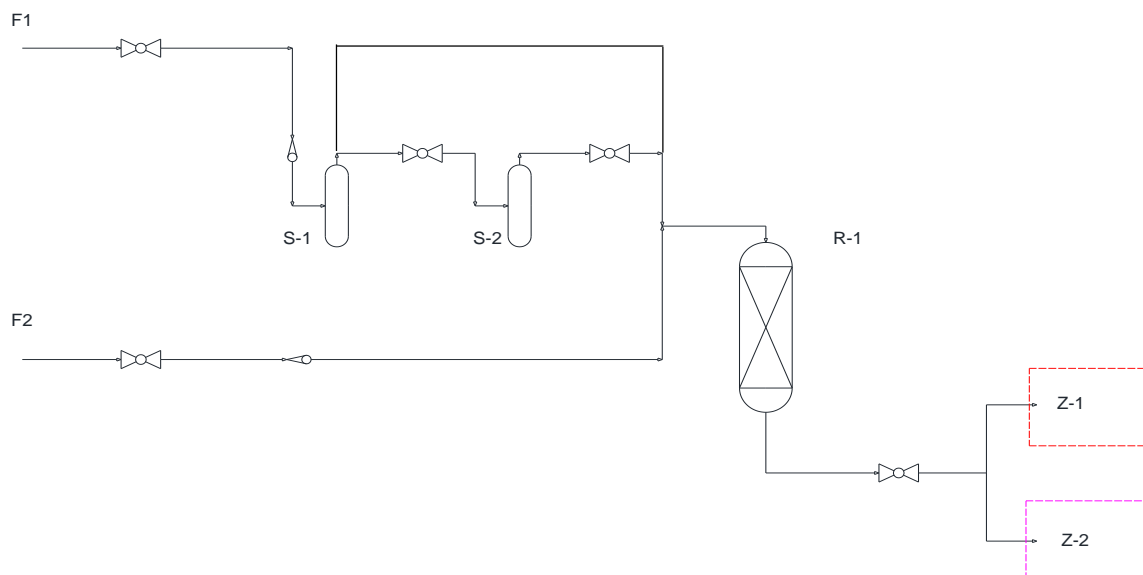


Figura 3.13. Diagrama de flujo de instalación para evaluación de reformación seca de etanol

Tabla 3.3. Descripción de equipos para reacción de reformación seca de etanol

<i>Símbolo</i>	<i>Descripción</i>
F_1	Corriente de alimentación de CO2
F_2	Corriente de H2 para activar el catalizador
R-1	Reactor tubular de acero al carbón
S-1	Saturador de Etanol
S-2	Saturador de Agua
Z-1	Cromatógrafo de gases con detector TCD
Z-2	Cromatógrafo de gases con FID

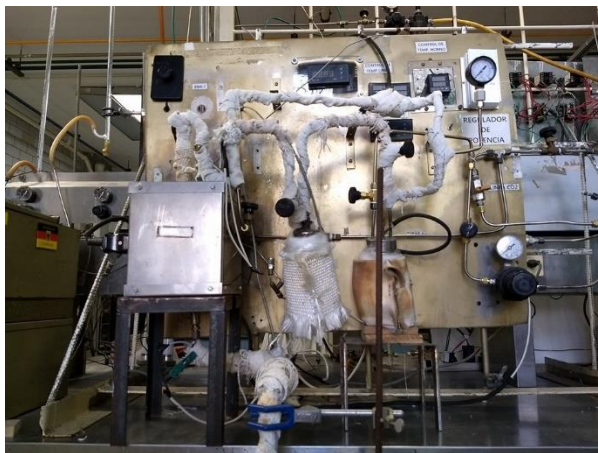


Figura 3.14. Esquema de equipo de evaluación de reformación seca de etanol

3.10.1.- Procedimiento experimental

Cabe mencionar que para poder medir las cantidades de reactivos y productos alimentados, se decidió usar la técnica de cromatografía de gases, mediante dos modelos de cromatógrafos:

- Gow Mac 580®: Este equipo opera con una columna empacada Altech Silica gel, con un detector de conductividad térmica (TCD), y un flujo de gas acarreador (N_2) de 60 ml/min.
- Varian 3380®: Este equipo opera con una columna capilar Heliflex AT-1 de 0.25mm de diámetro y 30 m de largo, con un detector de ionización de flama (FID), y una temperatura en el detector de 150°C, con un factor de atenuación de 1. Se usarán alícuotas de 1ml de gas para realizar la cuantificación.

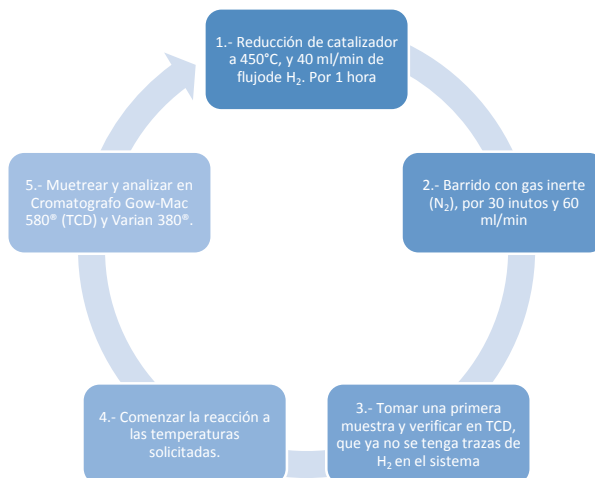


Figura 3.15. Procedimiento experimental simplificado para reformación seca de etanol

En la figura (3.15) se muestra un diagrama simplificado donde se exponen los pasos para operar el equipo de reacción. Es de notarse que el catalizador debe activarse con la reducción del mismo. Esto debido a que los metales soportados en la Hidrotalcita se encuentran forma de óxidos, por lo cual pasa un flujo alto de hidrógeno para que reaccionando con el oxígeno de la molécula, se obtenga el metal en su forma elemental y activa, y vapor de agua como subproducto.

Es preciso mencionar que para poder validar los perfiles de conversión y temperatura obtenidos de los balances de materia y energía bidimensionales, se realizará la evaluación catalítica en un reactor tubular de lecho fijo. Es importante mencionar que las dimensiones del reactor permiten realizar simplificaciones a las ecuaciones conservativas. Debido a que el diámetro de reactor es pequeño, los perfiles obtenidos presentarán una tendencia más a cambiar de forma axial, que de forma radial, lo que permite despreciar los términos de dispersión axial. Esta aseveración se logró tras cumplir con las siguientes reglas Heurísticas:

$$d/d_p \leq 7 \quad (3.32)$$

$$L/d_p \geq 30 \quad (3.33)$$

Por lo anterior el reactor empleado posee un diámetro nominal de ¾". La sección de empacado tiene una longitud máxima de 15 cm para alojar los gránulos catalíticos. Se implementaron 5 puertos de muestreo para análisis cromatográfico a una distancia de 2.5 cm entre ellos, el primero se posicionó 2 cm iniciado el lecho catalítico. En la parte se soldó una malla de acero inoxidable como soporte de la cama empacada.

Para la medición de la temperatura el diseño considero un termopozo presente en el centro del reactor, que se distribuye a lo largo del reactor (sujeto a la parte superior de la tapa del reactor), un termopar fue desplazado manualmente para registrar la temperatura, coincidiendo con cada sección de las tomas de muestras.

La alimentación de la mezcla fase gas se realizó por la parte superior, mientras que la salida de los productos de reformación se envió por la parte inferior ^[56].

Cabe mencionar que el reactor usado en esta reacción de reformación seca de etanol, se usó en la reacción de reformación de etanol con vapor de agua ^[58]. En las figuras (3.16) y (3.17) puede observarse una esquematización del reactor integral:

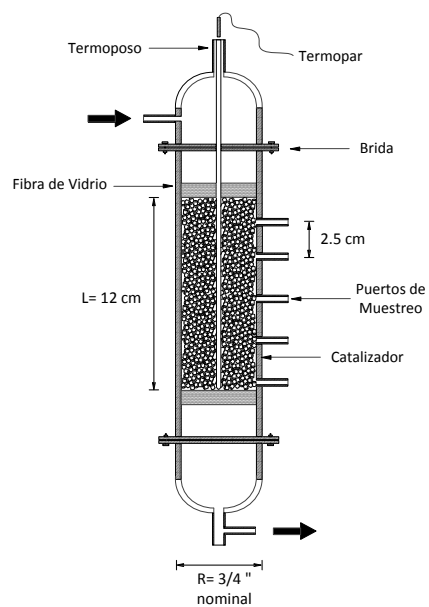


Figura 3.16. Reactor integral para evaluación de gránulos catalíticos ^[58]

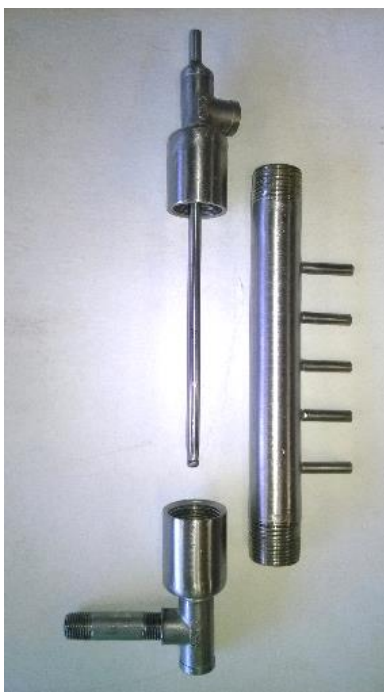


Figura 3.17. Reactor integral para evaluación de gránulos catalíticos ^[58]

Capítulo 4: Resultados

4.1.- Catalizador Metálico

El catalizador fue sintetizado por el método de coprecipitación, y se dejó en forma de Gel para poder mezclarse con el agente Binder. En la figura (4.1), puede observarse el gel de catalizador 10%Ni-4.5%Co-Hidrotalcita.



Figura 4.1. Catalizador gelificado 10%Ni-4.5%Co-HDT

Este gel se mezcló en distintas proporciones con la mezcla Binder (70% H_2SiO_3 -30% $\text{Al}(\text{OH})_3$). Para poder observar cual fue la mejor muestra en términos de resistencia mecánica se

realizaron varias mezclas, y se eligió la que tuvo mejor resistencia a la ruptura. En la Tabla (4.1) pueden visualizarse las resistencias mecánicas de las muestras.

Tabla 4.1. Resistencia mecánica de gránulos catalíticos

Muestra	Resistencia a la ruptura (lb_f)
90%Binder – 10%Catalizador	41.8
80%Binder – 20%Catalizador	23.52
70%Binder – 30%Catalizador	14.12
60%Binder – 40%Catalizador	9.21
50%Binder – 50%Catalizador	7.66
40%Binder – 60%Catalizador	3.95

Puede verse que el mejor resultado se obtiene conforme se disminuye la cantidad de catalizador dentro del gel, ya que este por sí mismo posee muy bajos valores de resistencia mecánica (2.5 lb_f). Sin embargo se tomó la decisión de usar una proporción 80%Binder-20%Catalizador, para no empobrecer la cantidad de catalizador dentro de las esferas, catalíticas. La forma final de las esferas antes de calcinar y después de calcinar a 500°C, se puede ver en las figuras (4.2) y (4.3) respectivamente.



Figura 4.2. Catalizador en forma de pellets de 1/8" antes de calcinar 100°C



Figura 4.3. Catalizador en forma de pellets de 1/8" después de calcinar a 500°C

4.2.- Caracterización del Catalizador

4.2.1.- Fisisorción de nitrógeno

A la serie de catalizadores realizados, se les practicó la fisisorción de N_2 para conocer con exactitud sus propiedades texturales como, lo son Área superficial, Volúmen total de poro, y Diámetro de poro promedio. Las propiedades del conjunto estudiado se muestran en la tabla (4.2):

Tabla 4.2. Propiedades estructurales de catalizadores con mezcla Binder.

Muestra	Área superficial (m^2/g)	Volumen total de poro (cm^3/g)	Diámetro promedio de poro (\AA)
90%Binder – 10%Catalizador	366.7	0.3799	31.44
80%Binder – 20%Catalizador	350.5	0.3277	37.40

70%Binder – 30%Catalizador	331.0	0.3407	41.17
60%Binder – 40%Catalizador	323.2	0.3774	46.71
50%Binder – 50%Catalizador	309.8	0.3890	50.23
40%Binder – 60%Catalizador	312.5	0.4485	57.41

Como puede notarse el agente aglomerante (Binder), mejora notablemente el área superficial, aunque reduce el diámetro de poro, que puede atribuirse al contenido de Silicio en el agente Binder, el cual tiene 70% de composición con respecto a la bohemita ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

De acuerdo a datos de la tabla (4.1), se tomo la decisión de usar un catalizador con una composición de 80%Binder-20%Catalizador, debido a las propiedades mecánicas que exponen las muestras, y cuidando que la cantidad de catalizador no sea demasiado insignificante.

A continuación en la figura (4.4), se puede observar la isoterma de adsorción de la mezcla seleccionada de catalizador y Binder.

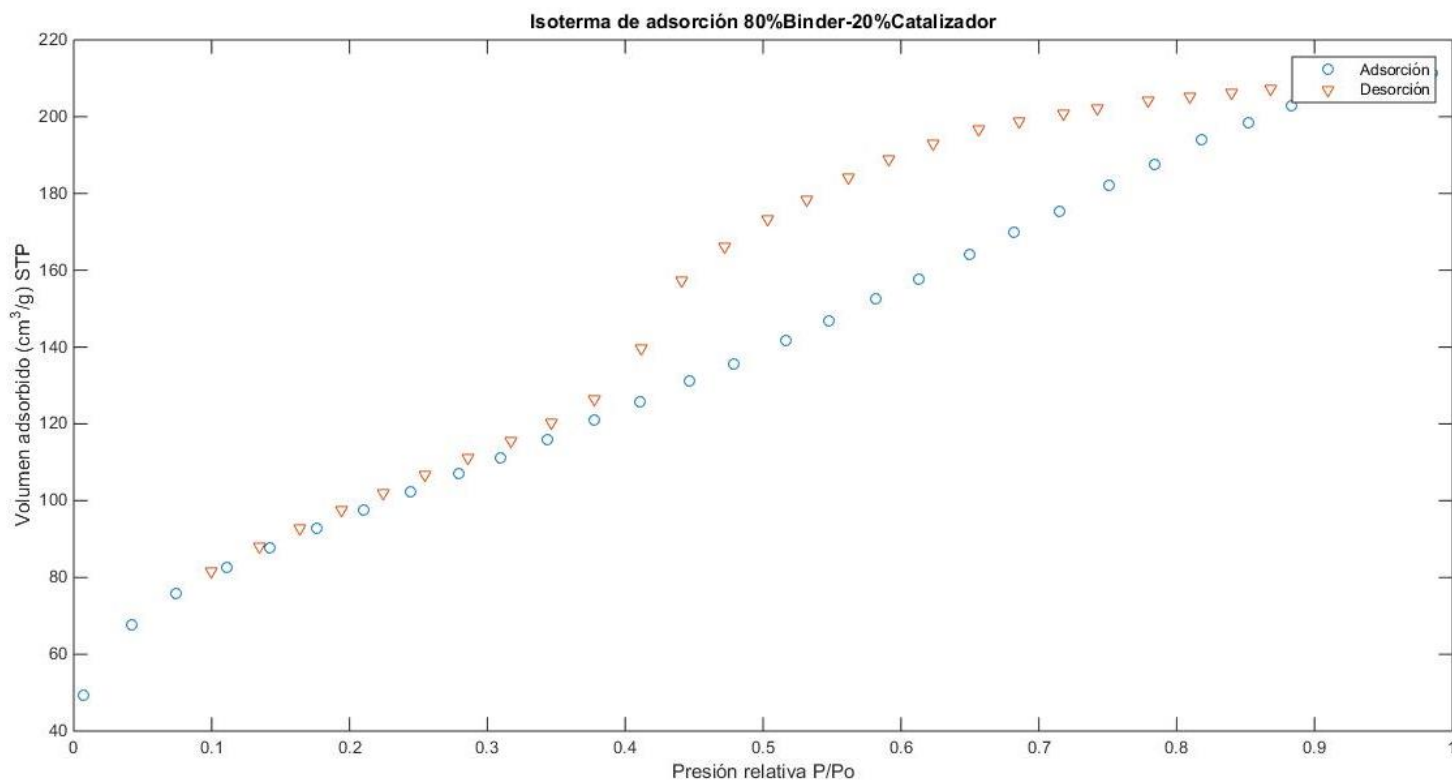


Figura 4.4. Isoterma de Adsorción

La información obtenida es que es una isoterma clase IV, característica de materiales mesoporosos debido a un llenado de multicapas en condiciones de presión medias. El tipo de histéresis que presenta este material es del tipo B, debido a que la adsorción y la desorción se llevan a cabo en distintas dirección, sobre placas paralelas. Donde incluso puede ser descrita la estructura lamelar del catalizador de hidrotalcita.

Los datos obtenidos de este material, revelan que en efecto se trata de un material mesoporoso por su tamaño de diámetro de poro de 37.40 Å (3.74 nm), situado dentro del estandar para considerarse de esta naturaleza.

En la figura (4.5) puede observarse la distribución de diámetro de poro en el catalizador, donde al ubicar el máximo de la curva (3.423 nm), se corrobora la pertenencia de este material a la zona mesoporosa. Sin embargo, existen contribuciones muy pequeñas de los microporos, debido posiblemente al agente Binder. En el Apéndice (A.3), se detallan los resultados de las isotermas y las distribuciones de poro para los catalizadores restantes.

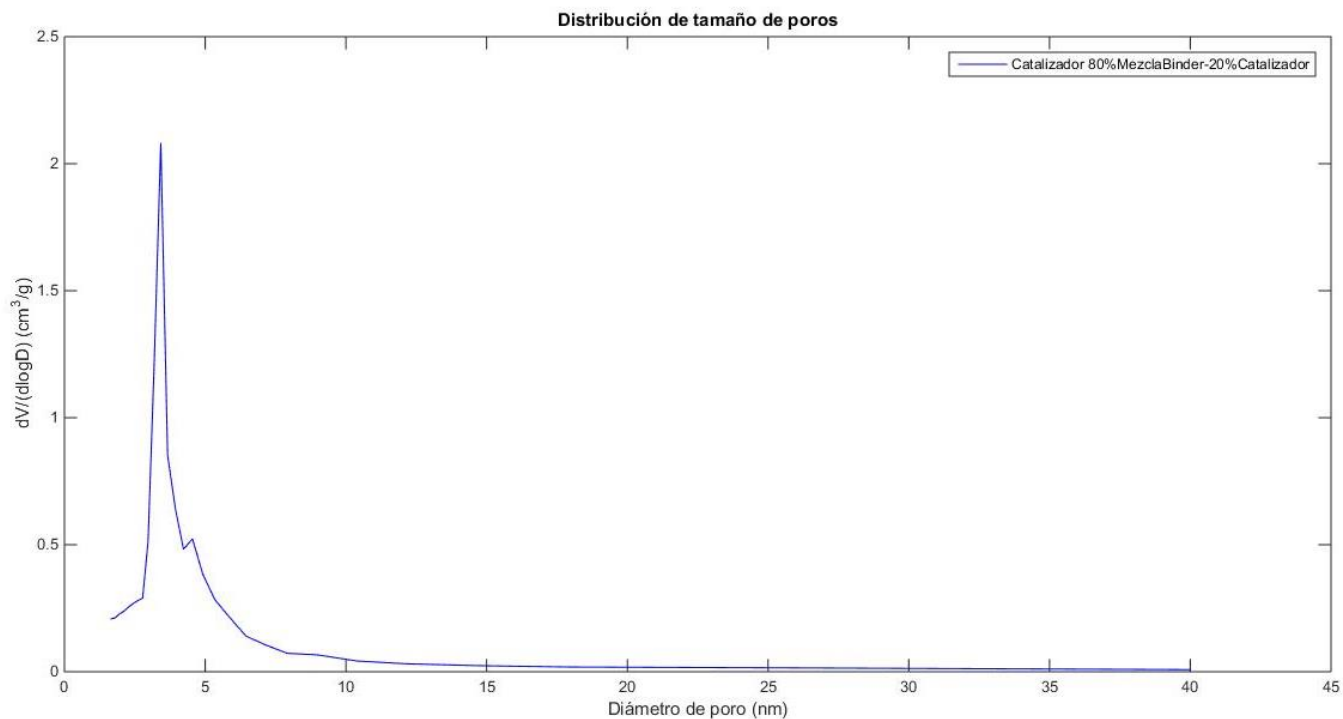


Figura 4.5. Distribución de tamaño de poro

4.2.2.- Difracción de rayos X (XRD)

La presencia de las reflexiones de hidrotalcita (HT), también conocidos como hidróxidos dobles laminares (LDHs) se pueden observar en la Figura 4.6. En específico en $2\theta = 11.7, 23.6, 34.9, 39.57, 47.1, 60.87, 62.21$ y 66.26 , representado por picos agudos, indicando una elevada estructura cristalina típica de un material hidrotalcita mediante un arreglo hexagonal en su estructura (HT, JCPDS file 70-2151). Los metales de Ni y Co se observan en estructuras de hidrotalcitas.

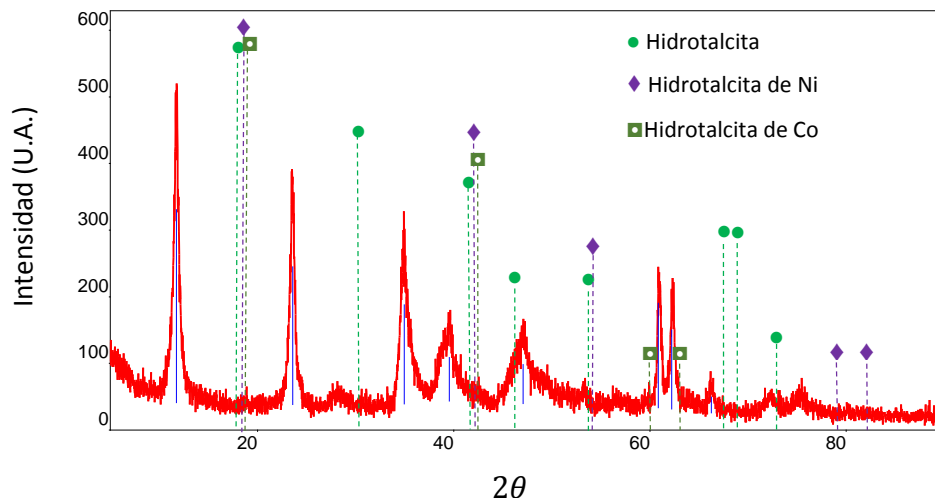


Figura 4.6. Patrones de difracción, XRD.

La estructura de Hidrotalcita como precursora de óxidos (ex-LDH) fue analizada posterior a calcinación a 500°C. La figura (4.6) muestra las reflexiones después de su restructuración mediante la destrucción laminar, formando una serie de materiales amorfos, tal como Espinela de Cobalto (Co_3O_4), Oxido de Magnesio (Periclusa MgO), Espinela de Magnesio y Niquel (MgAl_2O_4), (MgNiO_2), Bunsenita (NiO) y Alúmina ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$). Donde la formación de óxidos metálicos promueve la basicidad de catalizador y la baja actividad en la reacción de deshidratación de etanol promotora de la formación de coque en los sitios activos y desactivación del material catalítico. Este análisis solo fue llevado a cabo al catalizador, ya que las estructuras cristalinas de la Bohemita y del ácido metasilísico, se consideran irrelevantes para este trabajo.

4.3.- Propiedades de Transporte

4.3.1.- Difusividad efectiva

En la obtención de la difusividad efectiva, se deben tomar en cuenta tanto la difusividad global (debido al movimiento molecular), así como la difusividad de Knudsen (debido a la porosidad del lecho, o partícula). En la figura (4.6) se muestra el efecto de la temperatura en la difusividad global de la mezcla.

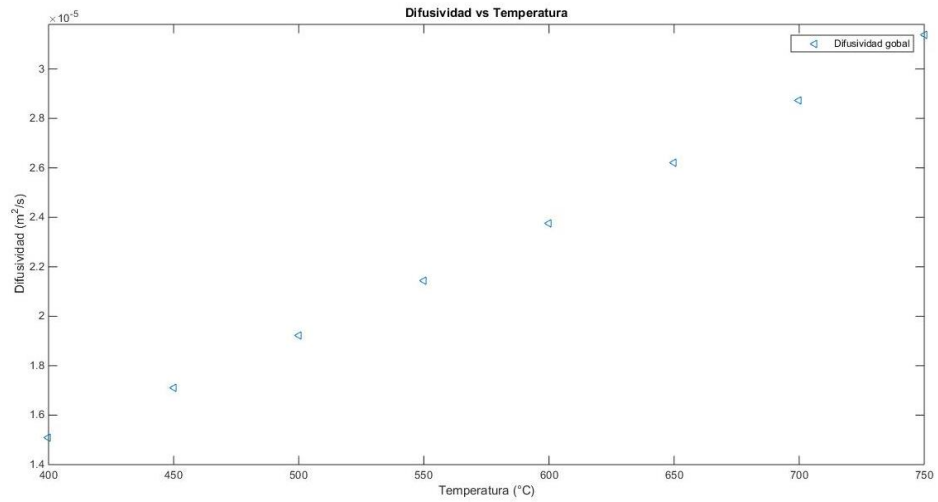


Figura 4.7. Difusividad global (D_{AB}) VS Temperatura (°C)

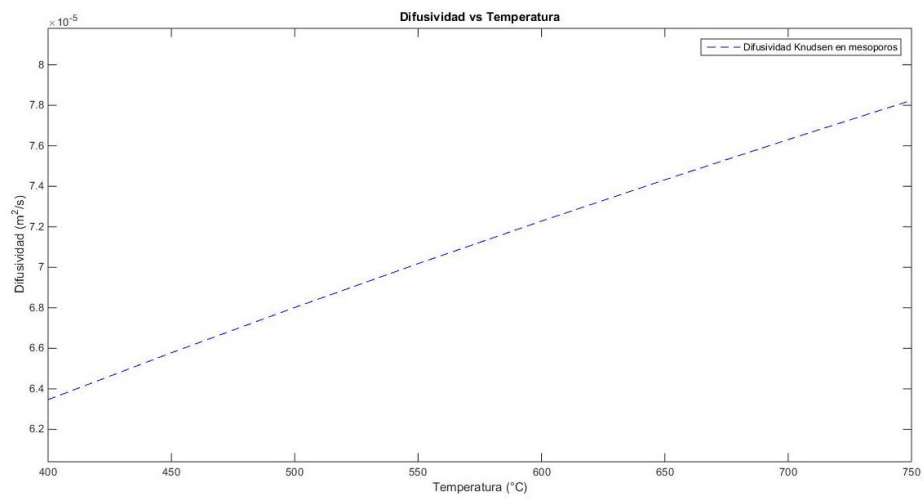


Figura 4.8. Difusividad Knudsen (D_K) VS Temperatura (°C)

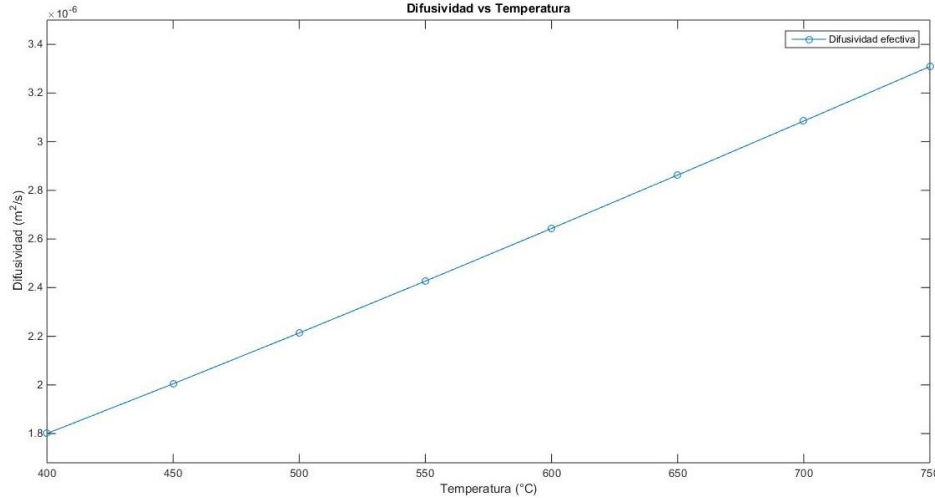


Figura 4.8. Difusividad Efectiva (D_{eff}) VS Temperatura (°C)

Estos datos se calcularon, apartir de una distribución de poros monomodal, de acuerdo a un material mesoporoso, con un Diámetro de poro de 3.423nm, y un volumen de poro de 0.322 cm³/g. Esto es importante mencionarlo, ya que solamente se considera un fracción de espacios vacíos debido a los mesoporos del material ($\varepsilon_M = 0.3844$), y en base a ello se calcularon los coeficientes de difusión tanto de Knudsen, como el efectivo. Esto se pudo apreciar en las figuras (4.6) y (4.7), donde los perfiles para los coeficientes siguen una tendencia lineal, ya que dependen en gran medida de la temperatura y porosidad del material.

4.3.2.- Conductividad térmica efectiva

El coeficiente de conductividad térmica efectivo se determinó para cada fase presente en el reactor de lecho fijo. La fase fluida es la mezcla gaseosa alimentada y la fase solida es el lecho catalítico. Es necesario mencionar que para calcular la conductividad térmica de la mezcla gaseosa, fue necesario también calcular la viscosidad dinámica de la mezcla. Sin embargo, los datos sobre la secuencia de cálculo y datos complementarios se exponen en la sección de apéndice (A.4).

Por su parte en la figura (4.8) se puede visualizar como es afectada la conductividad térmica con respecto de la temperatura en la mezcla gaseosa, que con respecto de la conductividad térmica de la fase sólida en la figura (4.9), que es de notarse es mucho más en la fase fluida. Lo que permite inferir que la conductividad en la fase sólida es la que controla el proceso de transferencia de calor. Para el cálculo de conductividad térmica efectiva, se requieren los datos de fracción de espacios sólidos en el gránulo ($\epsilon_s = 0.6156$). Los resultados de conductividad térmica efectiva pueden visualizarse en la figura (4.10).

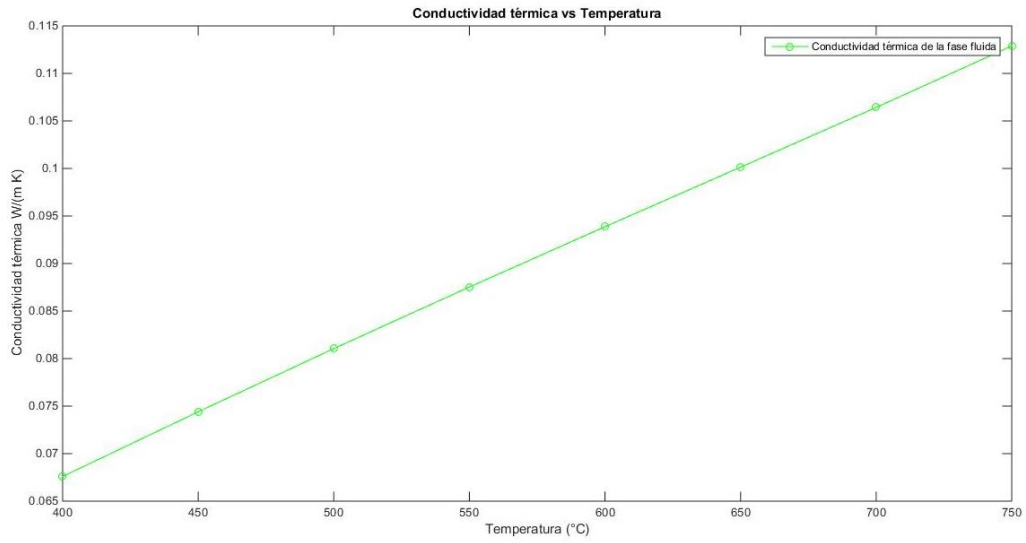


Figura 4.9. Conductividad térmica fase fluida (K_g) VS Temperatura (°C)

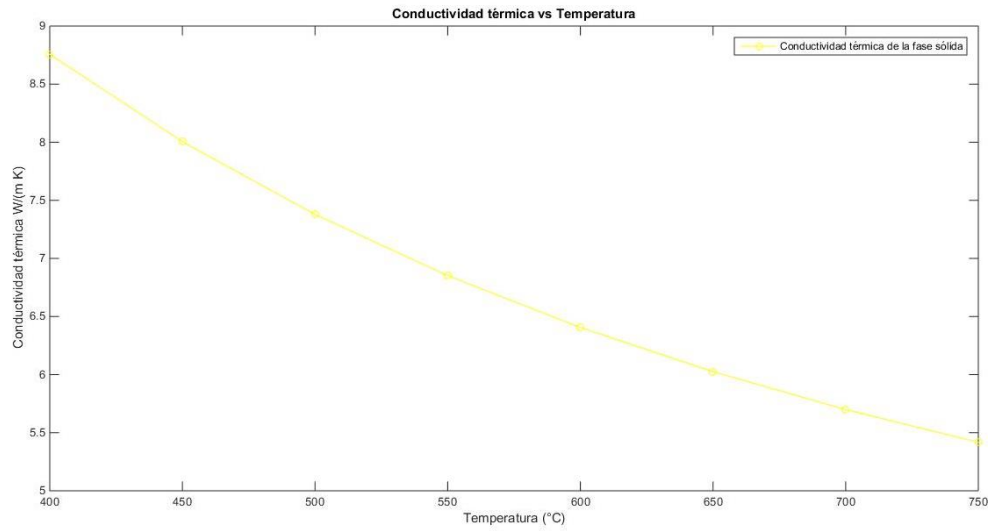


Figura 4.10. Conductividad térmica fase sólida (K_s) VS Temperatura (°C)

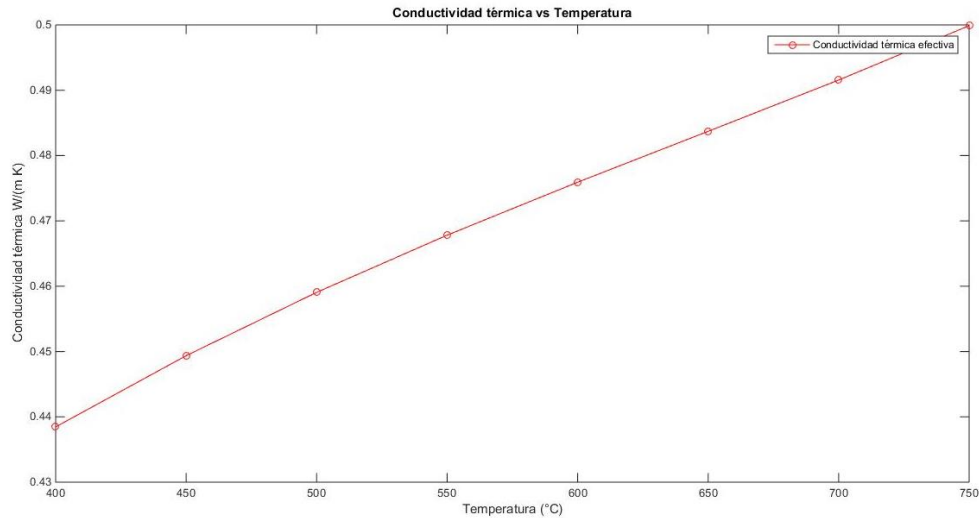


Figura 4.11. Conductividad efectiva (K_{eff}) VS Temperatura (°C)

4.4.- Termodinámica del equilibrio químico

Los cálculos termodinámicos hecho, han revelado datos importantes. En cuanto a la constante de equilibrio, podemos corroborar que la reacción al ser endotérmica requiere de mucha energía para llevarse a cabo, y esta es beneficiada al incrementarse la temperatura, como se ve en la figura (4.4). Debido a que las constantes al equilibrio van desde números muy bajos ($>10^{-10}$), hasta otros muy altos ($>10^{10}$), resulta mejor manejar el logaritmo natural de esta. En el apéndice (A.5) se detalla a fondo el cálculo de la constante de equilibrio y de la conversión al equilibrio.

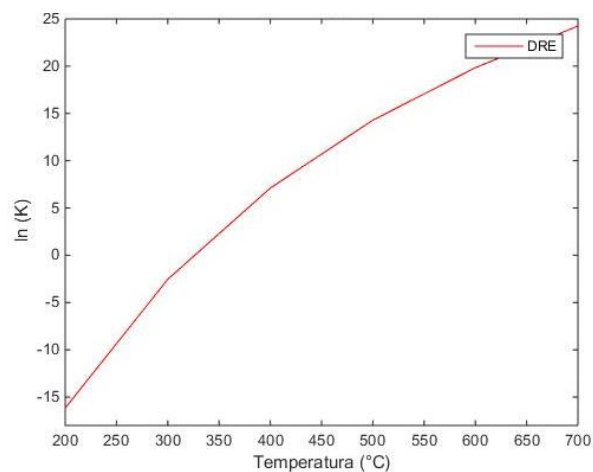


Figura 4.12. ln (K_{eq}) vs Temperatura

4.4.1.- Determinación de la conversión en el equilibrio

Resulta muy importante en este cálculo en el diseño y síntesis de catalizadores, ya que este parámetro nos ofrece la conversión máxima que es posible alcanzarse termodinámicamente. Incluso un catalizador ideal, muy activo, y selectivo no hace otra cosa, más que aproximarse a esta condición. Además nos ofrece información sobre la temperatura ideal para que se lleve a cabo esta reacción como puede observarse en la figura (4.5).

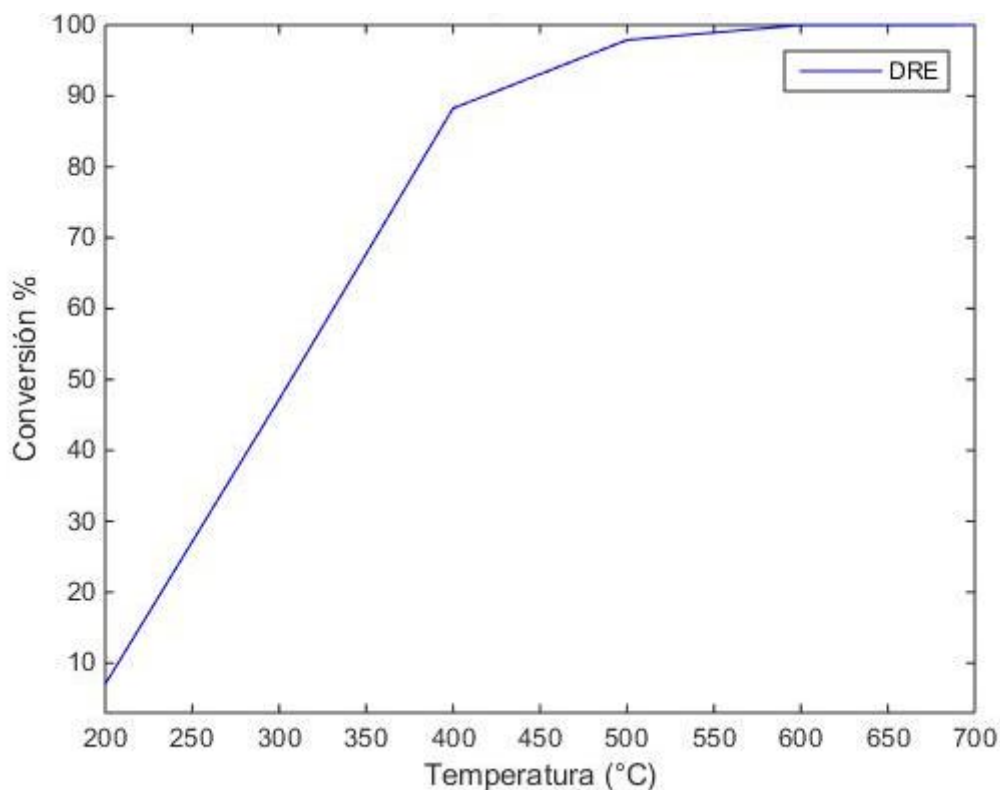


Figura 4.13. %Conversión al equilibrio vs Temperatura

4.5.- Simulación matemática

Es necesario mencionar que antes de pasar propiamente a la simulación matemática de los balances de materia y energía, se tuvo que formular una expresión para la ley de velocidad. Se requirió un procedimiento experimental para obtener un perfil de presiones parciales tanto de etanol como de CO_2 (p_{etanol} , y p_{CO_2}), así como de la velocidad de reacción

experimental (despejada de la ecuación de diseño para reactor empacado). Por simplicidad se optó por un modelo de ley de potencias, y se obtuvieron los órdenes (α y β) de reacción, y la constante cinética (K). Mediante el método Gauss-newton (Descrito en apéndice A.4) de ajuste no lineal de datos se obtuvieron los siguientes datos en la tabla (4.3):

Tabla 4.3. Parámetros cinéticos para modelo de ley de potencias.

<i>Temperatura (K)</i>	<i>K</i>	<i>α</i>	<i>B</i>	<i>R²</i>
773.15	0.2422	1.4277	0.2978	0.98
873.15	0.6603	1.7942	0.9281	0.9
973.15	1.5470	2.52	0.1991	0.89

Este método resulta una buena aproximación para este tipo de datos. Sin embargo, como en todos los métodos numéricos resulta un problema encontrar los valores iniciales correctos, debido a que se pueden tener infinidad de soluciones, pero se deben tomar aquellos valores que tengan un significado físico plausible. Se determinó también el valor de la energía de activación a partir de las constantes cinéticas, el cual fue de 57.15 KJ/mol.

4.5.1.- Perfiles de conversión y temperatura

Ya obtenidos, los parámetros cinéticos, los coeficientes efectivos y la relación de alimentación, se puede proseguir a realizar la simulación matemática. En el capítulo 3 ya se había mencionado la forma de resolución del sistema de ecuaciones diferenciales parciales, el cual se resolvió mediante diferencias finitas implícito. En el Apéndice (A.7) se detalla la discretización y forma de solución en MATLAB®.

En la figura (4.6) puede notarse que el perfil de conversión en el centro del reactor, es casi nulo, debido a que existe un decremento súbito de temperatura en el centro debido posiblemente a la baja eficiencia que tienen la transferencia de calor en ese punto.

En la línea central del reactor no existen gradientes radiales en la conversión, pero en la pared se registra un ligero cambio, de forma radial, quizá debido a la naturaleza de la reacción, que al ser endotérmica se ve beneficiada en la pared donde la temperatura es aproximadamente igual a la del medio de calentamiento.

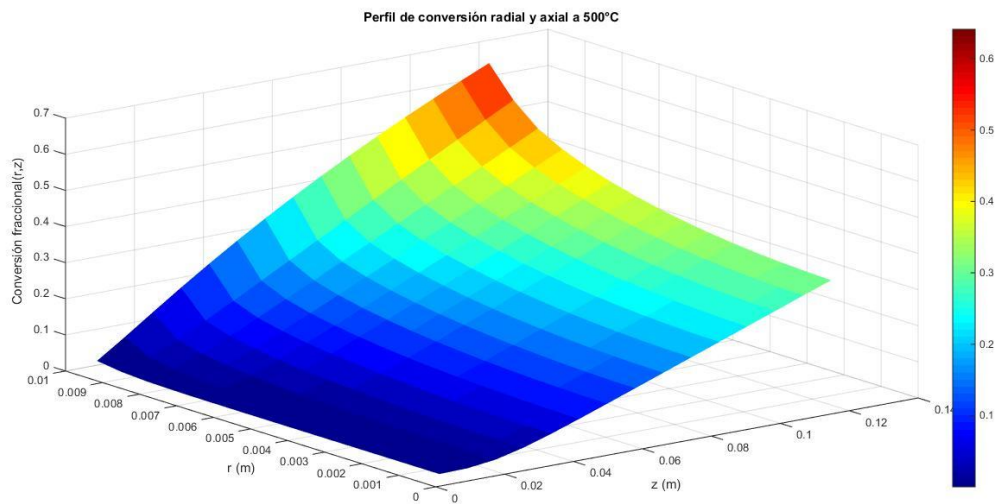


Figura 4.14. Perfil de conversión bidimensional a 500°C

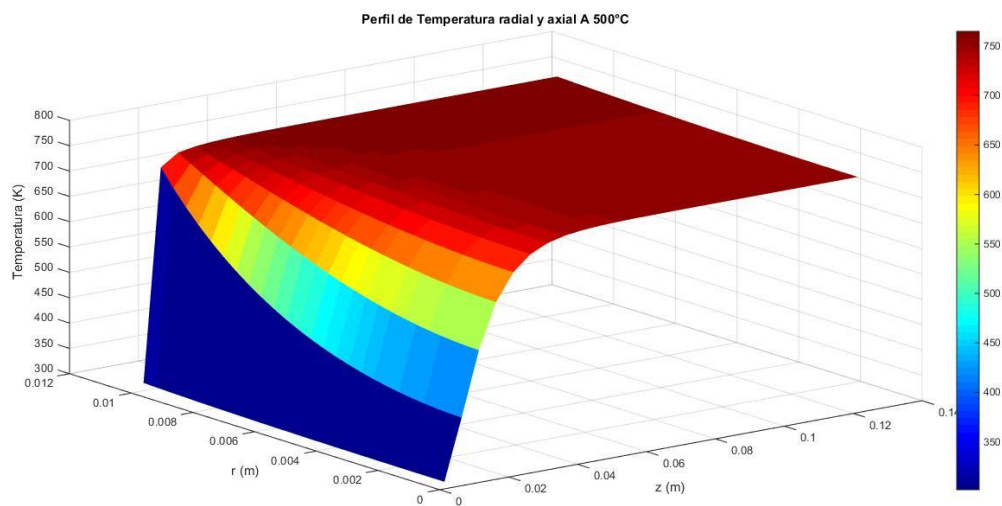


Figura 4.15. Perfil de temperatura bidimensional a 500°C

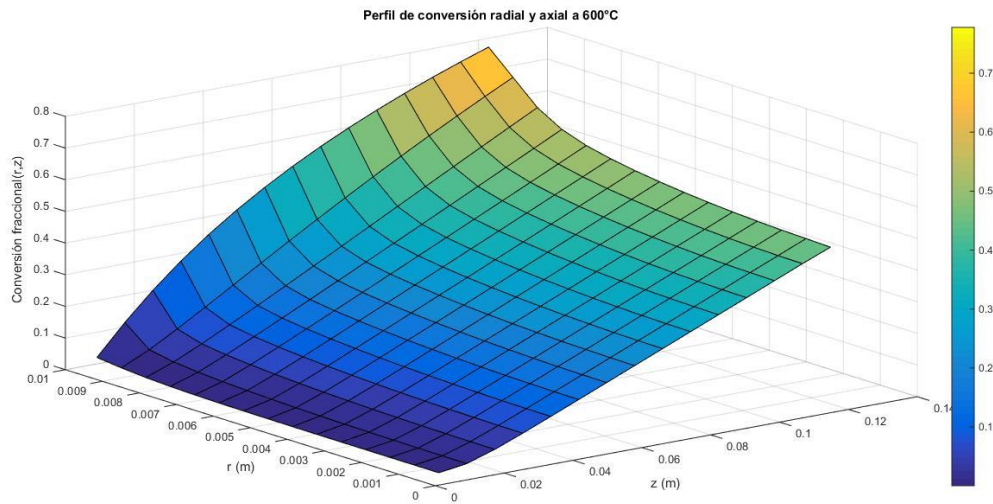


Figura 4.16. Perfil de conversión bidimensional a 600°C

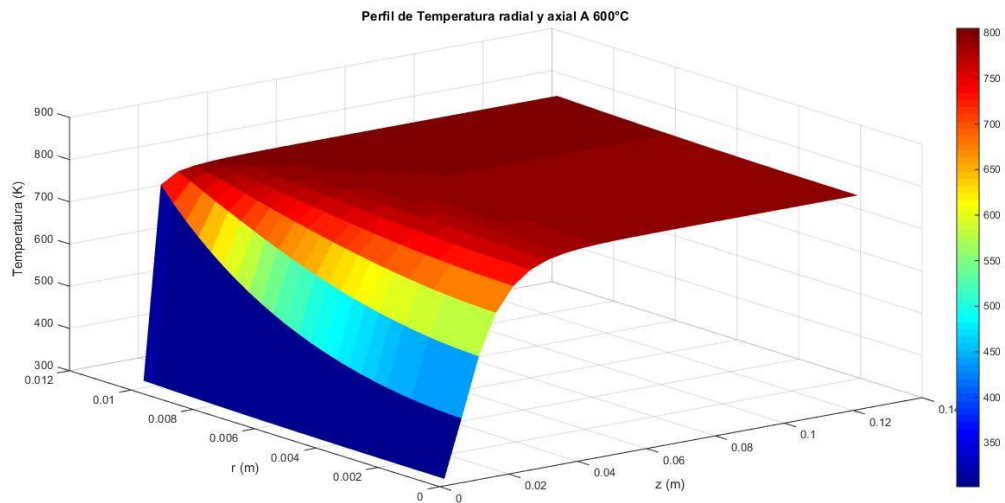


Figura 4.17. Perfil de Temperatura bidimensional a 600°C

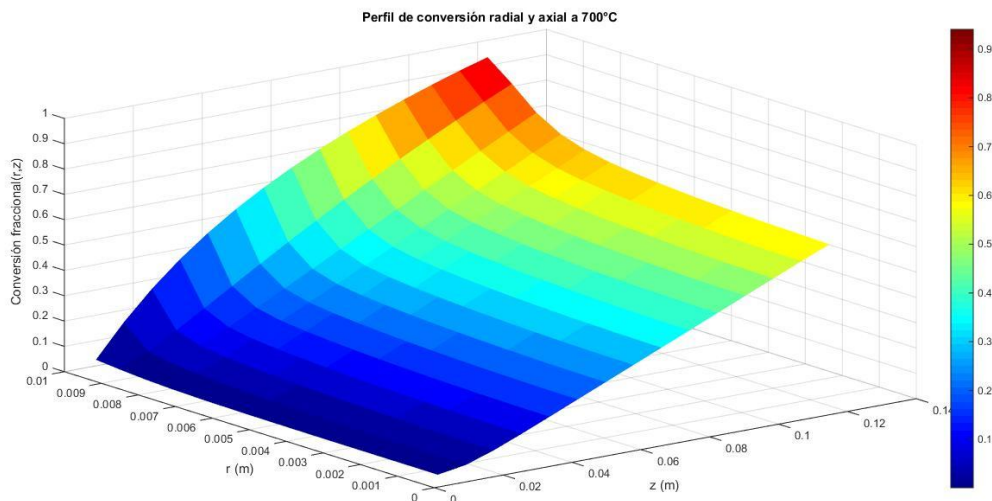


Figura 4.18. Perfil de conversión bidimensional a 700°C

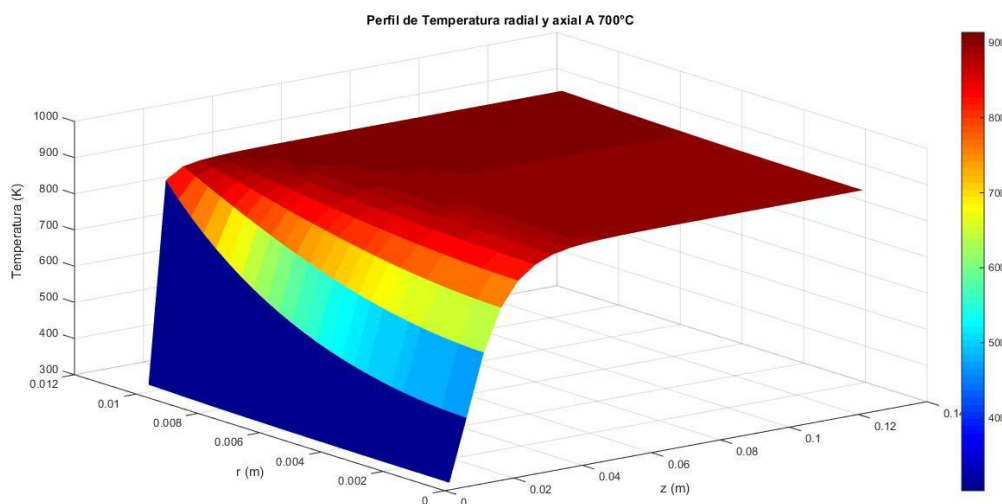


Figura 4.19. Perfil de Temperatura bidimensional a 700°C

Se puede notar que el gradiente de conversión radial en la pared, aminora conforme aumenta la temperatura y posiblemente pueda desaparecer ya que otros autores han encontrado que hay conversión casi completa a esta temperatura del etanol [48]. Asimismo los perfiles no parecen ser cambiados en su morfología. Sin embargo, hay cambios notables en la conversión, quizá cambiando las condiciones de operación se podría aproximar a las condiciones de equilibrio.

Capítulo 5: Validación del modelo propuesto

5.1.- Porcentaje de error entre datos experimentales y de simulación

5.1.1.- Porcentaje de error a 500°C

A continuación se presentan los perfiles de conversión y temperatura de forma axial en el reactor. En este caso se realizaron solo 15 pasos de integración en Ni, y 15 pasos en Nj, y estos parecen haber sido suficientes para que el método pudiera converger exitosamente.

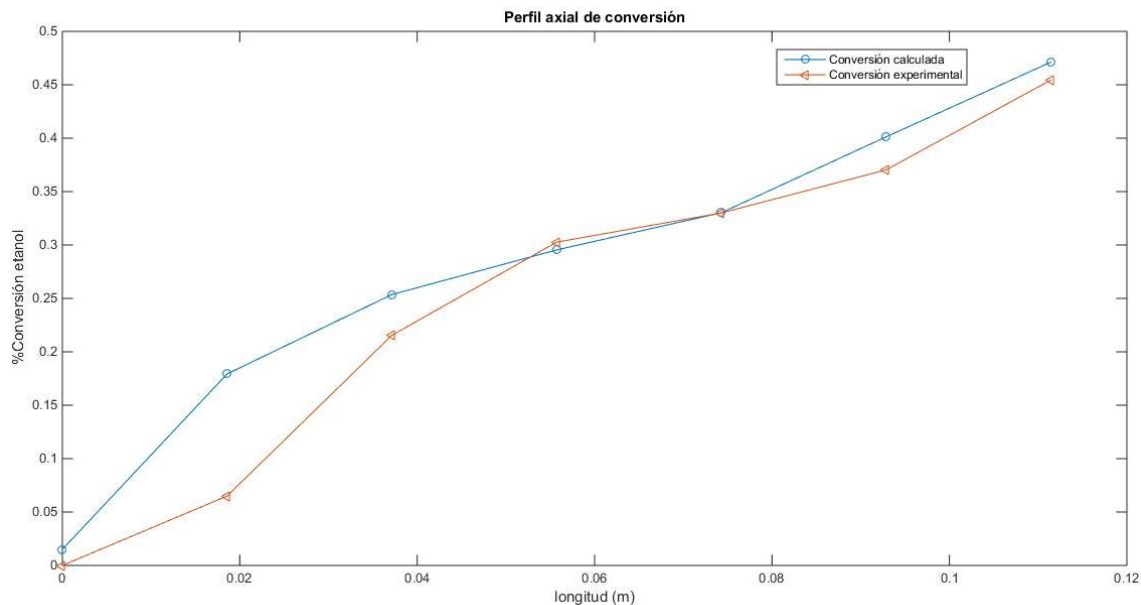


Figura 4.20. Validación de perfil de conversión a 500°C

Es necesario mencionar que al comienzo del lecho catalítico la conversión es prácticamente nula (Ver tabla (4.5)), debido posiblemente a la resistencia que presenta el catalizador a la resistencia a la transferencia de masa. También puede notarse que debido a la endotermicidad donde se presenta la mayor cantidad de temperatura, es donde la conversión mejora. Aproximadamente se trabaja 41.23% por debajo de la conversión al equilibrio, lo que permite tener mejores criterios para poder trabajar en el diseño de algún catalizador, que aproxime más el equilibrio químico.

Tabla 4.4. Porcentaje de error experimental y calculado 500°C

<i>Longitud (m)</i>	<i>Conversión experimental</i>	<i>Conversión calculada</i>	<i>%Error</i>
2	0.062	0.172	63.9
4	0.23	0.245	6.12
6	0.28	0.267	4.64
8	0.366	0.36	1.63
10	0.388	0.36	3.9

5.1.1.- Porcentaje de error a 600°C

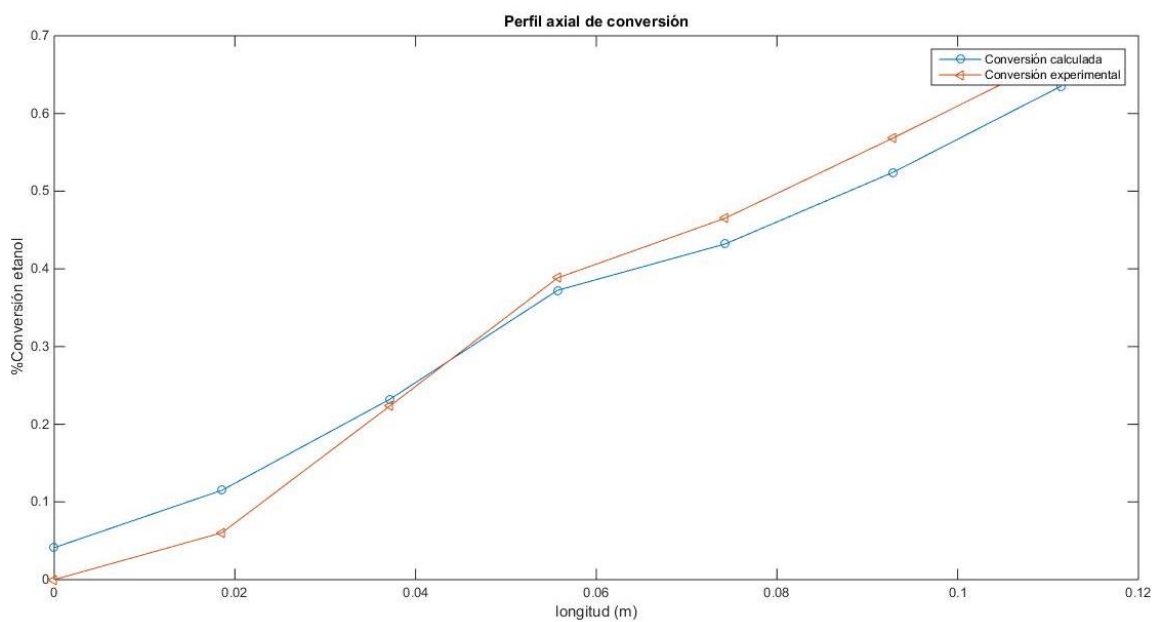


Figura 4.21. Validación de perfil de conversión a 600°C

Puede notarse que mejora mas el pérfil de conversión obteniendo porcentaje de error de hasta 4.5% , sin embargo, quiza las desviaciones se deban a errores humanos en el muestreo. Aunque resulta bastante práctico el modelo bidimensional para aproximar los perfiles. Puede motarse que incluso el gradiente radial de conversión que existe en la pared no resulta afectar en gran manera la medición.

Tabla 4.5. Porcentaje de error experimental y calculado 600°C

<i>Longitud (m)</i>	<i>Conversión experimental</i>	<i>Conversión calculada</i>	<i>%Error</i>
2	0.05	0.11	54.55
4	0.22	0.23	4.5
6	0.35	0.37	5.44
8	0.42	0.46	8.6
10	0.65	0.63	3.07

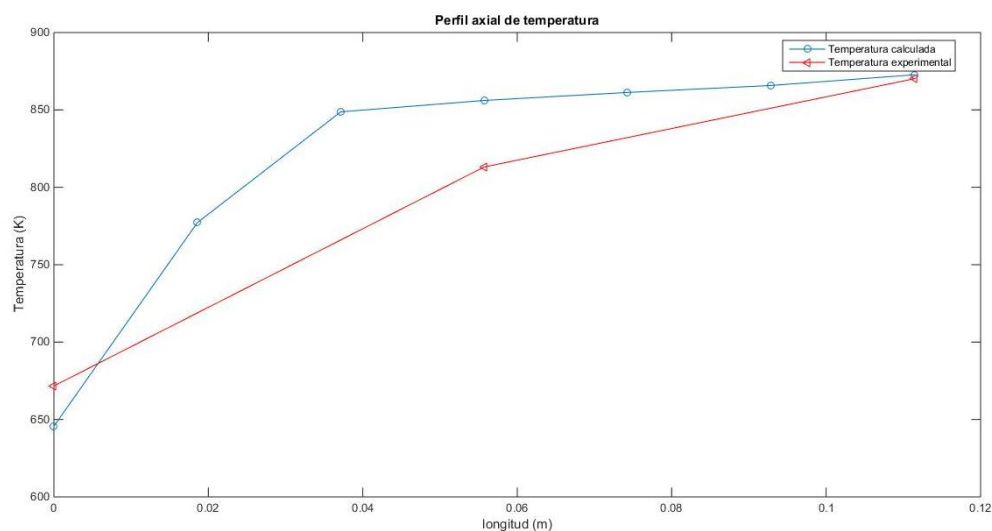


Figura 4.22. Validación de pérfil de Temperatura a 600°C

Es de notarse que la temperatura no se transmite tan eficientemente como el modelo lo describe ya que a tan solo cuatro centímetros de la entrada al reactor, el modelo parece indicar que la transferencia de calor es muy buena atraves del lecho. Sin embargo, en la oráctica esta difiere un poco de la realidad. Quizá pueda deberse a que el reactor en su parte central no esta completamente en contacto con la pared del reactor, y el aire que

queda atrapado entre la chaqueta del reactor y el reactor, disminuye su capacidad para transmitir el calor.

5.1.1.- Porcentaje de error a 700°C

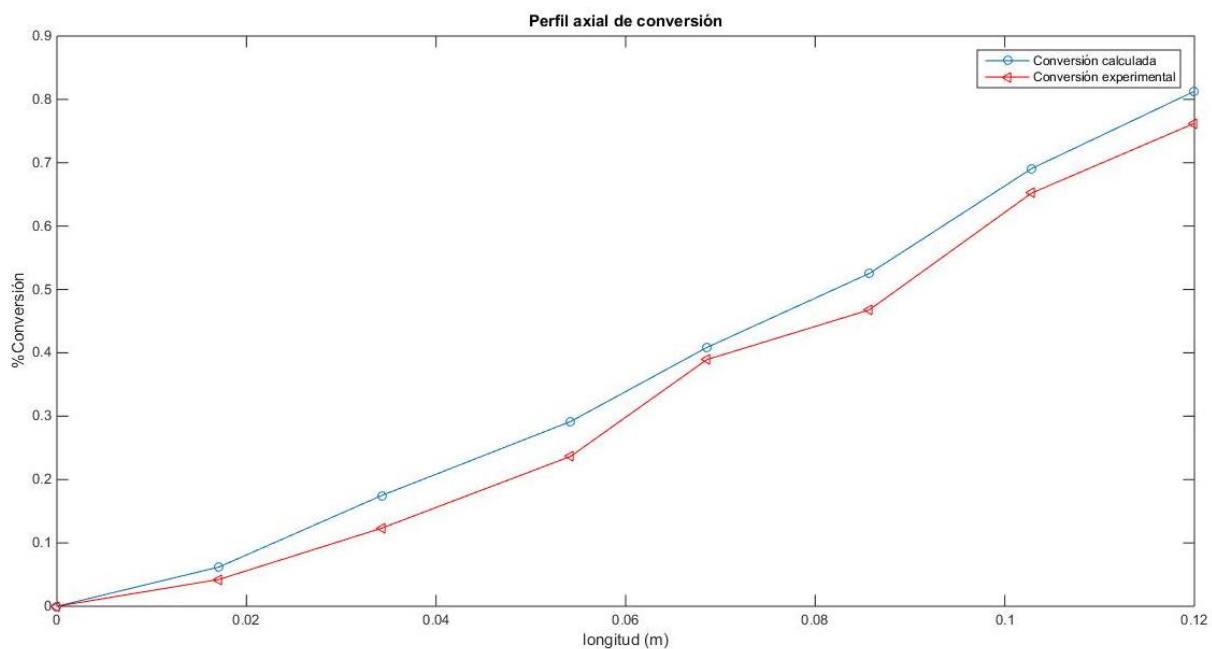


Figura 4.23. Validación de perfil de conversión a 700°C

Tabla 4.6. Porcentaje de error experimental y calculado 700°C

<i>Longitud (m)</i>	<i>Conversión experimental</i>	<i>Conversión calculada</i>	<i>%Error</i>
2	0.05	0.06	8.3
4	0.12	0.16	25
6	0.23	0.27	14
8	0.48	0.53	8
10	0.77	0.81	4.9

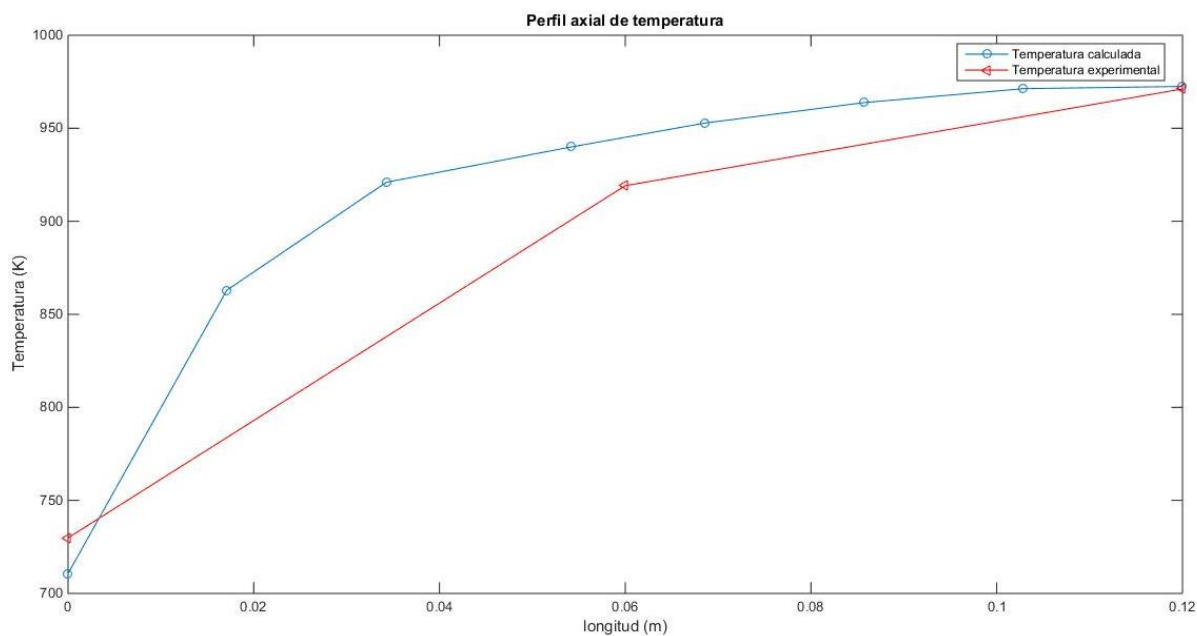


Figura 4.24. Validación de Perfil de temperaturas 700°C

Los perfiles de conversión mostrados anteriormente, poseen algo en común, y esto es que en medio del lecho la temperatura calculada aproxima muy bien la conversión experimental. Además la temperatura si bien no se ve mucho el ajuste, pero si pueden tomarse decisiones sobre la forma en la que se transfiere el calor en el reactor. Quizá se debe mejorar la forma de transmisión de calor, o bien solo mejorar el aislamiento del mismo.

5.1.2. Selectividad a 500°C

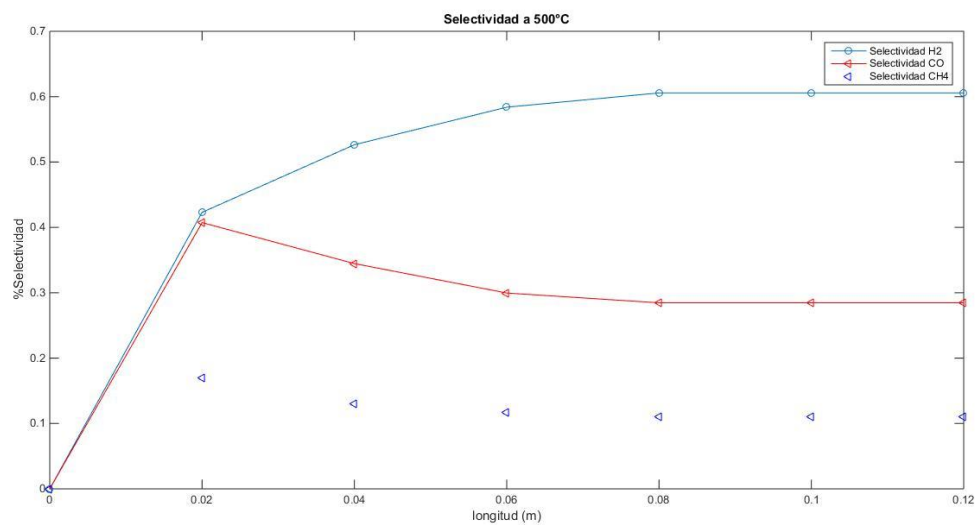


Figura 4.25. Selectividad experimental a 500°C

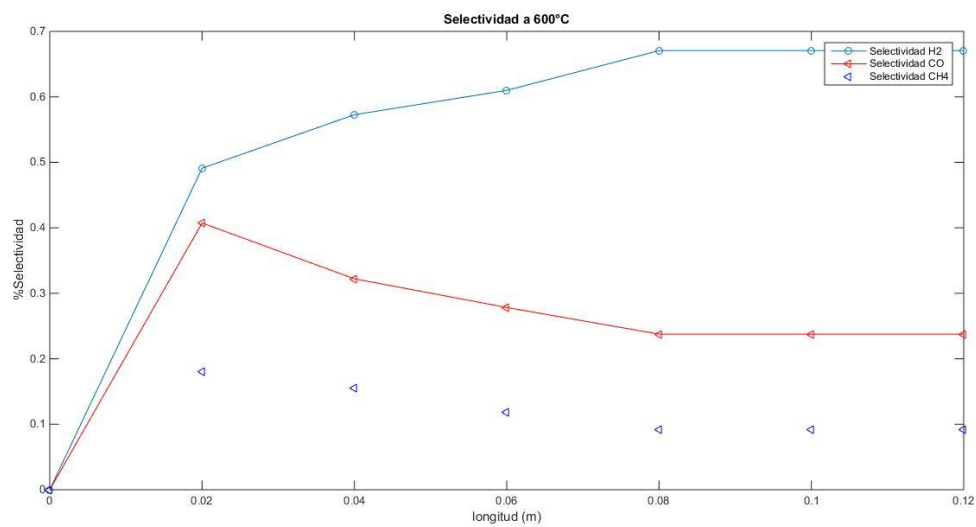


Figura 4.26. Selectividad experimental a 600°C

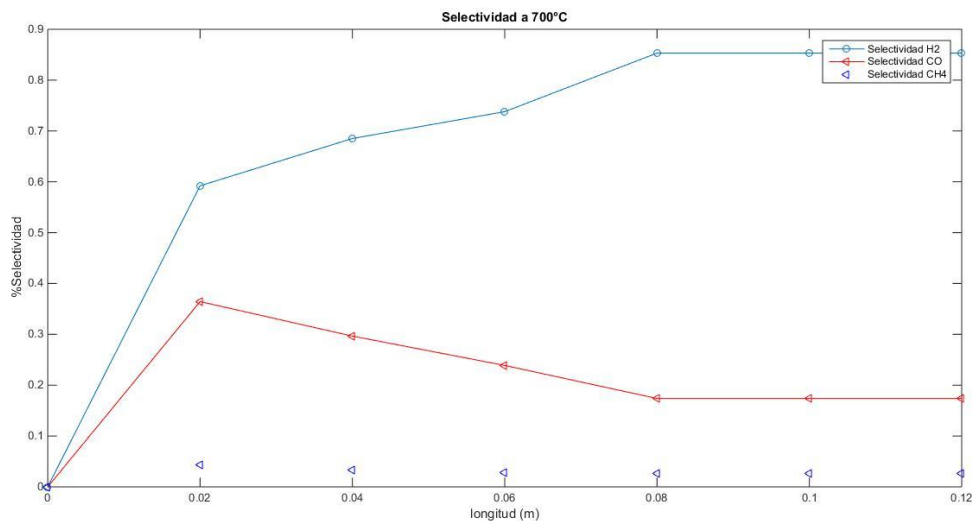


Figura 4.27. Selectividad experimental a 700°C

Se obtuvieron de igual forma las selectividades hacia los productos de reacción, a lo largo del reactor, donde es de notarse que para las tres temperaturas el principal producto es el hidrógeno. Esto puede deberse a que existen reacciones adversas que favorecen su producción como el RWGS, la reformación seca de metano que incluso puede darse in situ, la descomposición del etileno y acetaldehído, entre otras. Puede notarse que el monóxido de carbono disminuye entre tanto se avanza en el lecho catalítico. Sin embargo, sigue presente a lo largo de la reacción, En el caso del metano, se ve mermado entre tanto se aumenta la temperatura de reacción.

Capítulo 6: Conclusiones

- 1.- Se logró sintetizar un catalizador 10%Ni-4.5%Co-HDT, el cual ya había sido usado entés para una reacción de reformación catalítica de etanol con vapor de agua, desmostrando ser un formidable catalizador para ambas reacciones (SRE y DRE).
- 2.- Fue posible formular una sustancia (Mezcla Binder) que permitió mejorar las propiedades mecánicas del catalizador, incluso mejoró un poco sus propiedades texturales, ya que brindó área mas altas que el catalizador per se.
- 3.- Se logro la cuantificación de algunas propiedades termodinámicas de la mezcla reaccionante, las cuales son parámetros clave para saber a que condiciones de temperatura serán las idoneas para obtener mejores resultados en conversión.
- 4.- Mediante el uso de algunos modelos propuestos en la bibliografía, se logró calcular los parámetros de transporte efectivos. Los cuales a su vez dependieron de la caracterización hecha al catalizador por fisorción de N_2 . Lo ideas hubiese sido calcularlos como función del radio y la longitud del reactor. Sin embargo, como una primera aproximación, fueron de utilidad, para observar el comportamiento del lecho.
- 5.- Fue posible la contrucción de un equipo que permita evaluar tanto la reformación húmeda y seca de etanol. Fue de esencial importancia, el tener un buen control de las condiciones de operación y alimentación al sistema.
- 6.- Fue posible el encontrar una expresión cinética para esta reacción, mediante el uso de modelos de ajuste no lineal de datos. Lo ideal sería generar una cinética que no ignore los mecanismos de reacción, ya sea del tipo Eley-Rideal, LHHW,ó Max Van Krevelen. Que permitan comprender los mecanismos de reacción posibles .
- 7.- Fue posible describir los pérfiles de temperatura y conversión, para el etanol en esta reacción. Mediante el uso de balances de envoltura (diferenciales), usando métodos de resolución de PDE, aunque valdría la pena simular este tipo de reactores de forma dinámica. Debido a que el efecto del tiempo quiza altere el comportamiento de los reactantes de forma axial en el reactor. O bien simular las ecuaciones conservativas de masa, energía y momentum, para comprender mejor estos tres fenómenos dentro del reactor

8.- De forma experimental, tambien fue posible obtener los valores para la selectežividad de los productos de reacci3n principales, Sin embargo, debido a las altas temperaturas de operaci3n, no fue posible cuantificar los demas componentes org3nicos, como el acetaldehido y etileno.

Apéndices

A.- Modelado de ecuaciones conservativas

A.1.- Balance de masa

A continuación se enuncia la manipulación algebraica necesaria para simplificar las ecuaciones de balance de materia energía. Primeramente, el transporte de masa en coordenadas cilíndricas se representa por medio de la siguiente ecuación (Bird, Stewart, Lightfoot 2006):

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + (v \cdot \nabla C_i) = D_e \nabla^2 C_i + r_{ij} \quad (\text{A.1})$$

Desarrollando los operadores vectoriales gradiente, divergencia ($v \cdot \nabla C_i$) y laplaciano ($\nabla^2 C_i$), se obtiene la siguiente expresión:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \left(v_r \frac{\partial C_i}{\partial r} + v_\theta \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial \theta} + v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} \right) = D_e \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + r_{ij} \quad (\text{A.2})$$

El primer término de esta expresión, representa la acumulación del sistema, la cual es igual a 0, debido a que se encuentra el sistema en estado estacionario.

El segundo término del lado izquierdo representa el transporte de masa por convección, mientras que el primer término del lado izquierdo representa el transporte difusivo dentro del reactor.

El último representa la cinética de la reacción. Tomando las consideraciones anteriores la expresión se simplifica a la siguiente:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} = D_e \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + r_{ij} \quad (\text{A.3})$$

$$0 = D_e \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) - v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} + r_{ij} \quad (\text{A.4})$$

Desarrollando la derivada en la expresión, y reacomodándola se tiene:

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_e \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_B r_P = 0 \quad (\text{A.5})$$

En donde el término cinético debe contener la densidad del lecho catalítico (ρ_B) y la velocidad de reacción en términos de la masa de catalizador (r_P), de la siguiente forma:

$$\sum r_{ij} = \rho_B r_P \quad (\text{A.6})$$

Sustituyendo (6) en (5);

$$v_z \frac{\partial C_i}{\partial z} - D_e \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) - \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} - \rho_B r_P = 0 \quad (\text{A.7})$$

Donde $v_z = u$ que es el flujo superficial en la dirección axial, se deja la ecuación en término de la conversión:

$$x = 1 - \frac{uC}{u_0 C_0} \quad (\text{A.8})$$

Sustituyendo ecuación (A.8) en (A.7):

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \frac{\partial x^2}{\partial z^2} - \frac{\rho_B r_P}{u_0 C_0} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Donde $u_0 C_0$, es la velocidad molar de alimentación de reactante por unidad de área del reactor. En la práctica resulta ser más dinámico utilizar fracción molar del reactivo limitante y gastos de alimentación de mezclas gaseosas, por lo que finalmente se llega a la ecuación (A.10):

$$\frac{\partial x}{\partial z} - \frac{D_e}{u} \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - \frac{\partial x^2}{\partial z^2} - \frac{\rho_B r_P}{\frac{G_m}{PM} \gamma_{A0}} = 0 \quad (\text{A.10})$$

A.2.- Balance de energía

La forma vectorial del balance de energía en coordenadas cilíndricas es la siguiente:

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (v \cdot \nabla T) = \frac{K_e}{\rho C_p} \nabla^2 T - \frac{\Delta H}{\rho C_p} r_{ij} \quad (\text{A.11})$$

Debido a que el proceso se encuentra en estado estacionario el primer término que hace referencia a la acumulación de energía en el sistema es igual 0.

El segundo término a la izquierda es la transferencia de calor por convección, mientras que del otro lado de la igualdad se encuentran los términos que denotan la transferencia de calor por conducción y la generación de calor por reacción química.

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{K_e}{\rho C_p} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial T^2}{\partial z^2} \right) - \frac{\Delta H}{\rho C_p} r_{ij} \quad (\text{A.12})$$

Desarrollando la derivada se obtiene la siguiente expresión:

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\Delta H r_P}{\rho C_p} \Gamma_{ij} = 0 \quad (\text{A.13})$$

En donde es $\sum r_{ij} = -\rho_B r_P$, sustituyendo este término en la ecuación (A.13) y derivando, la ecuación resultante es:

$$v_z \frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{\rho C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\rho_B \Delta H r_P}{\rho C_p} = 0 \quad (\text{A.14})$$

Donde $v_z = u$ que es el flujo superficial en la dirección axial, el producto de esta con la densidad de la mezcla generan un término llamado gasto superficial G. En coordenadas cilíndricas de un reactor tubular la ecuación de balance de energía es:

$$\frac{\partial T}{\partial z} - \frac{K_e}{G C_p} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) - \frac{\partial T^2}{\partial z^2} + \frac{\rho_B \Delta H r_P}{G C_p} = 0 \quad (\text{A.15})$$

A.3.-isotermas de adsorción para muestras de catalizador

A continuación se presentan las isotermas de adsorción de todas las muestras de catalizador, los datos de diámetros de poro y áreas superficiales, fueron determinadas en la sección de resultados:

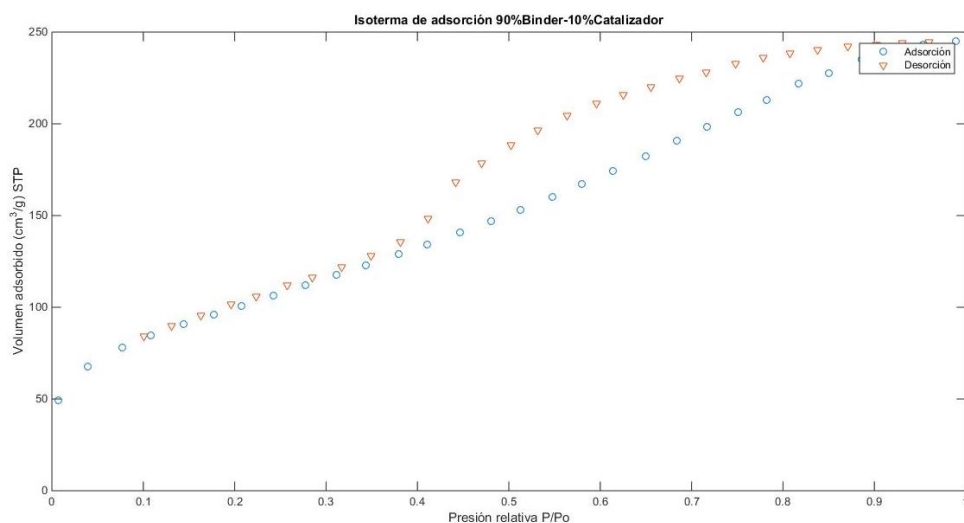


Figura A.1. Isoterma de adsorción de muestra 90%Binder-10%Catalizador

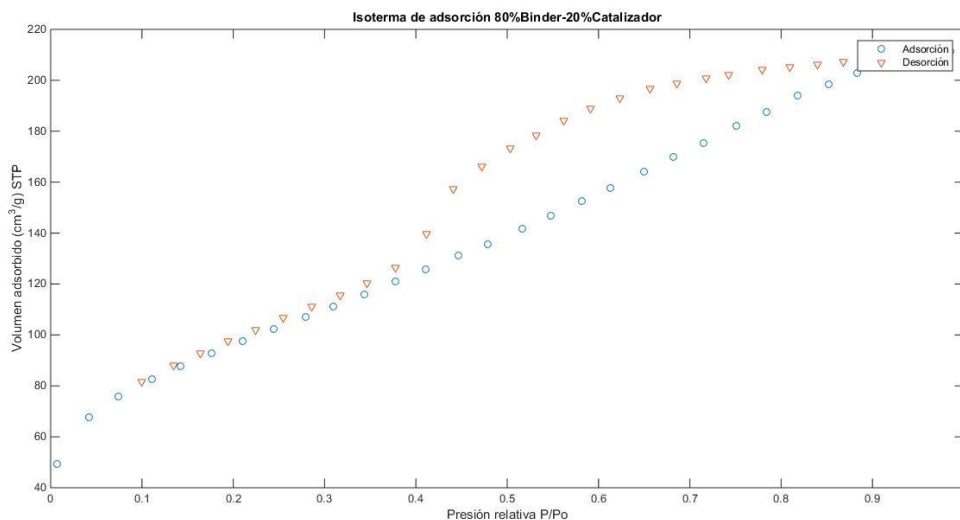


Figura A.2. Isoterma de adsorción de muestra 80%Binder-20%Catalizador

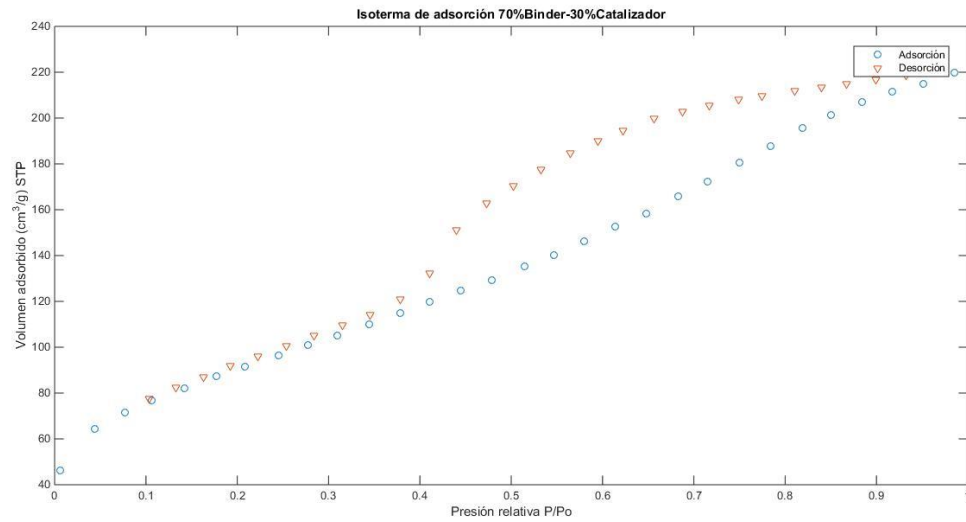


Figura A.3. Isoterma de adsorción de muestra 80%Binder-20%Catalizador

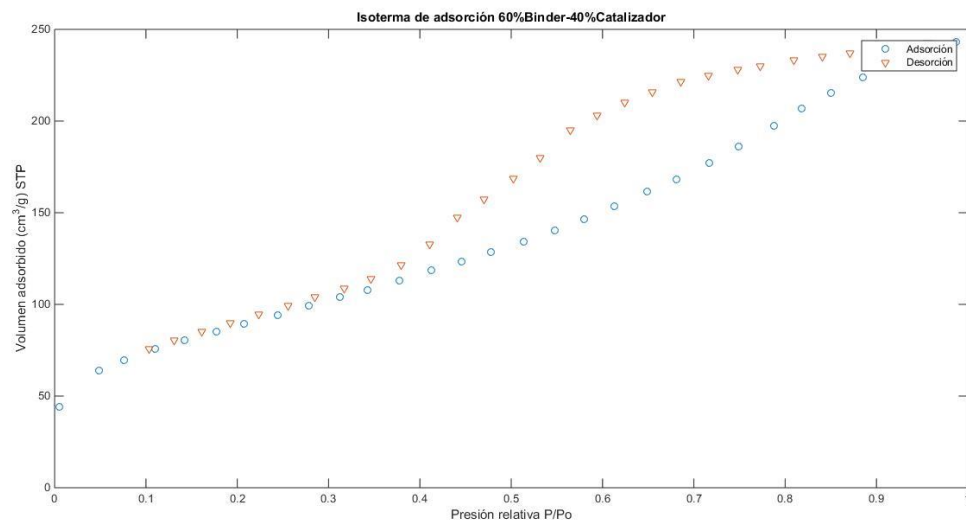


Figura A.4. Isoterma de adsorción de muestra 70%Binder-30%Catalizador

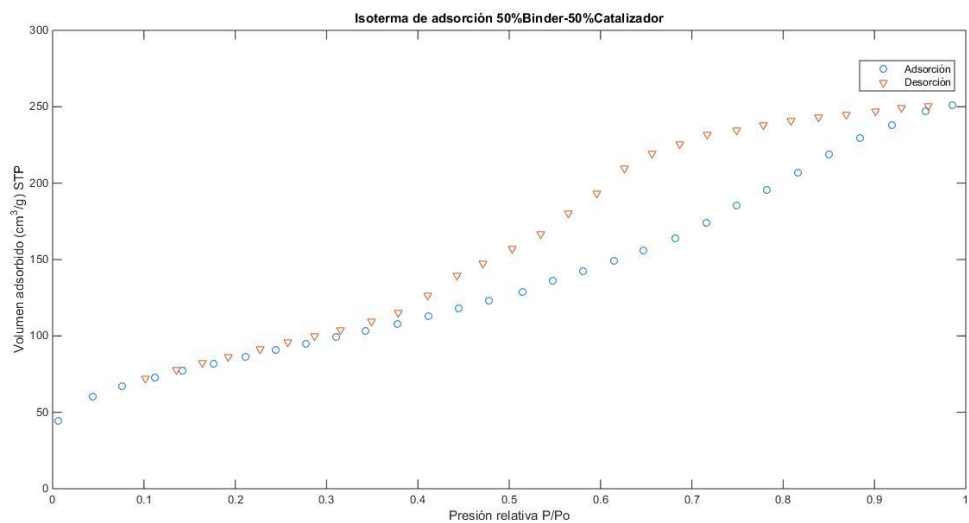


Figura A.5. Isoterma de adsorción de muestra 50%Binder-50%Catalizador

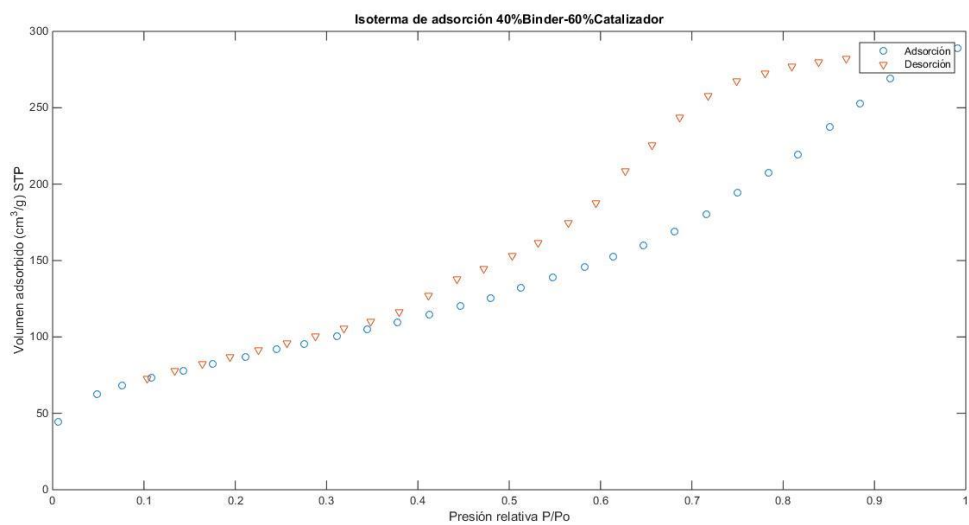


Figura A.5. Isoterma de adsorción de muestra 50%Binder-50%Catalizador

Figura A.6. Isoterma de adsorción de muestra 60%Binder-40%Catalizador

A continuación se tienen las distribuciones de diámetro de poro de las muestras en cuestión en la figura (A.7)

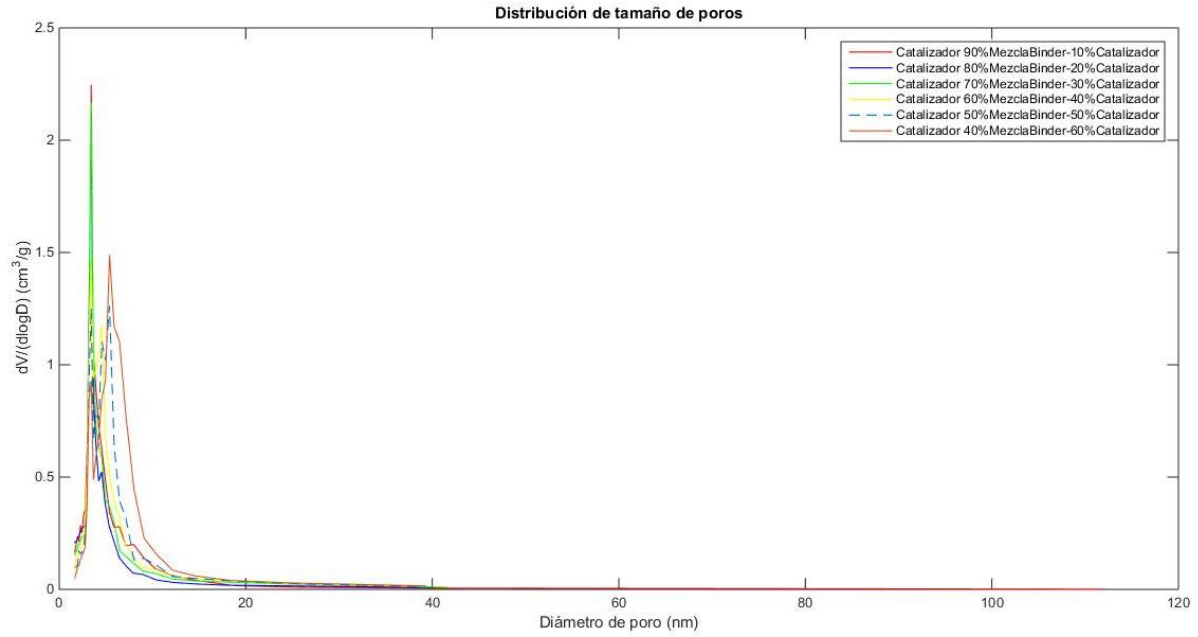


Figura A.7. Distribución de diámetro de poro en muestras de catalizador

A.4.-Cálculo de propiedades de transporte

Como ya se ha mencionado en la sección de métodos y materiales, para obtener los valores de difusividad efectiva, primero deben obtenerse la difusividad global o molecular, y la difusividad de Knudsen (debido a la porosidad). Se usó el modelo propuesto por Füller y col [29], el cual fue descrito en el capítulo 3. Sin embargo con fines ilustrativos se volverá a mencionar esta ecuación como sus términos:

$$D_{AB} = \frac{0.00143 * T^{1.75}}{P M_{AB}^{1/2} \left(\sqrt[3]{\sum v_1} + \sqrt[3]{\sum v_2} \right)^2} \quad (A.16)$$

D_{AB} = Difusividad global (cm²/s)

P = Presión total (atm)

$\sum v_1$ = Sumatoria de volúmenes atómicos de difusión dentro de la molécula por contribución de grupo funcional

T = Temperatura (K)

M_{AB} = Peso molecular promedio (g/mol)

Este método posee ventajas con respecto de otros como el Chapman Enskog ^[29], y Chung ^[59] debido a que es válido para todo tipo de moléculas, incluso aquellas en las cuales su momento dipolar es 0. Los datos de volúmenes atómicos, vienen disponibles en bibliografía. Para el caso de algunas moléculas es necesario obtener su volumen atómico al sumar la contribución que hay entre sus átomos, por cada tipo de molécula:

Tabla A.1. Cálculo de volúmenes atómicos

<i>Datos usados para solución del modelo de Füller (1965)</i>	
<i>v(c)</i>	15.9
<i>v(H)</i>	2.31
<i>v(O)</i>	6.31
Σv (C2H6O)	51.97
Σv (CO2)	26.9
<i>P [Bar]</i>	0.7799
<i>PM (etanol) [g/mol]</i>	46.06
<i>PM (CO2) [g/mol]</i>	44.01
<i>PM AB [g/mol]</i>	45.0116709

En el caso de la difusividad de Knudsen, debido a que solamente se considera una distribución monomodal de poros y un diámetro de poro de 3.74nm. Donde únicamente se requiere el radio medio de poro (*a*), y el peso molecular promedio de la mezcla, como se ve en la ecuación (A.17):

$$\mathcal{D}_k = 9700 a \left[\frac{T}{PM_{AB}} \right]^{1/2} \quad (A.17)$$

El modelo seleccionado de poros en desorden correlaciona las difusividades de Knudsen y la molecular, en una expresión, para después corregirla con las fracciones de espacios vacíos en las regiones micro y macroporosas, como es descrito en las ecuaciones (A.18) y (A.19):

$$\bar{\mathcal{D}}_M = \frac{1}{\frac{1}{\mathcal{D}_{AB}} + \frac{1}{\mathcal{D}_{kM}}} \quad (A.18)$$

$$\mathcal{D}_{eff} = \bar{\mathcal{D}}_M \epsilon_M^2 + \frac{\epsilon_\mu^2 (1 + 3 \epsilon_M)}{1 - \epsilon_M} \bar{\mathcal{D}}_\mu \quad (A.19)$$

Debido a que este material tiene una distribución de diámetro de poro monomodal (ver figura (A.6)) y se clasifica como material mesoporoso, únicamente existe fracción de espacios vacíos por efecto de estos poros. Por lo cual se calculan con la ecuación (A.20) :

$$D_{eff} = D_M * \varepsilon_M^2 \quad (A.20)$$

Se calcularon estas difusividades en el rango de temperaturas propuesto en la tabla (A.2):

Tabla A.2. Cálculo de coeficientes de difusividad efectiva

<i>T(°C)</i>	<i>T(K)</i>	<i>DAB (cm²/s)</i>	<i>DAB (m²/s)</i>	<i>DKA (M)(m²/s)</i>	<i>D (m²/s)</i>	<i>Deff (m²/s)</i>
400	673.15	0.1507746	1.50775E-05	0.000155745	1.3747E-05	3.45584E-06
450	723.15	0.17091577	1.70916E-05	0.000161426	1.5455E-05	3.88536E-06
500	773.15	0.19212949	1.92129E-05	0.000166913	1.723E-05	4.33145E-06
550	823.15	0.21439797	2.14398E-05	0.000172226	1.9066E-05	4.79317E-06
600	873.15	0.2377048	2.37705E-05	0.00017738	2.0961E-05	5.2696E-06
650	923.15	0.26203477	2.62035E-05	0.000182388	2.2912E-05	5.7599E-06
700	973.15	0.28737374	2.87374E-05	0.000187262	2.4914E-05	6.26326E-06
750	1023.15	0.31370846	3.13708E-05	0.000192012	2.6965E-05	6.77893E-06

En el caso de la conductividad térmica efectiva, se requirió el cálculo de otras propiedades físicas antes de llegar a la conductividad térmica efectiva. Primeramente se describirá la ecuación para Cálcular la conductividad térmica efectiva, la cual ya se ha expuesto en el capítulo 3 de Metodologías y materiales:

$$K_{eff} = K_S \left(\frac{K_G}{K_S} \right)^{1-\varepsilon_M} \quad (A.21)$$

Donde K_G , es la conductividad térmica del gas, las cual se redefine como λ , y mediante la ecuación deducida por Chung y col. (1988)^[29], y es la siguiente:

$$\frac{\lambda_i M'}{\eta C_V} = \frac{3.75 \psi}{C_V/R} \quad (A.22)$$

Donde:

η = viscosidad de mezcla gaseosa (Ns/m^2)

C_V = Capacidad calorífica a vol. constante ($J/mol K$)

R = Constante de los gases ideales ($J/mol K$)

$M' = \text{Peso molecular (kg/mol)}$

Este cálculo es hecho para cada componente, más adelante se explicará el cálculo para las propiedades por mezcla. En el caso del parámetro ψ , es un parámetro termodinámico adimensional, el cual se determina mediante un par de constantes y parámetros termodinámicos que a continuación son descritas en (A.23), (A.24), (A.25), (A.26), (A.27), y (A.28):

$$\alpha = \left(\frac{C_V}{R} \right) - \frac{3}{2} \quad (\text{A.23})$$

$$\beta = 0.7862 - 0.7109\omega + 1.3168\omega^2 \quad (\text{A.24})$$

$$Z = 2 + 10.5(T_R^2) \quad (\text{A.25})$$

$$\psi = 1 + \alpha \left(\frac{[0.215 + 0.28288\alpha - 1.061\beta + 0.26665Z]}{[0.6366 + \beta Z + 1.061\alpha\beta]} \right) \quad (\text{A.26})$$

$$C_V = C_P - R \quad (\text{A.27})$$

$$\frac{C_P}{R} = a_0 + a_1T + a_2T^2 + a_3T^3 + a_4T^4 \quad (\text{A.28})$$

Tabla A.3. Parámetros termodinámicos requeridos para conductividad térmica de mezcla gaseosa.

Temperatura crítica	304.2	513.9
R(J/mol K)	8.314	
Temperatura (K)	773.15	
Constantes para Cp	CO₂	C₂H₆O
a0	3.259	4.396
a1	1.36E-03	6.23E-04
a2	1.50E-05	5.55E-05
a3	-2.37E-08	-7.02E-08
a4	1.06E-11	2.69E-11
	5.90E+00	1.52E+01
Peso Molecular (g/mol)	44.01	46.07
Peso Molecular (Kg/mol)	0.04401	0.04607
Calor específico a vol. constante (J/mol K)	4.08E+01	1.18E+02
A	3.40478225	12.6614466
ω	0.224	0.645
B	0.69303016	0.87549122
Temperatura reducida (Tr)	2.70595003	1.60177077
Z	78.8827386	28.9395309
ψ	2.26494432	4.55156658

En la tabla (A.3), se describieron los parámetros termodinámicos usados en esta ecuación. Sin embargo, el valor de la viscosidad y conductividad tuvo que ser calculado para cada componente y después usado para calcular ya la viscosidad y conductividad de la mezcla mediante algunas propiedades de mezclado en termodinámica. Para el cálculo de las viscosidades por componente se enumera la siguiente serie de ecuaciones:

$$\eta_i = \frac{40.785 * F_C * (M T)^{1/2}}{V_C^{2/3} * \Omega_V} \quad (A.29)$$

$$\Omega_V = [A(T^{*-B})] + C[\exp(-DT^*)] + E[\exp(-FT^*)] \quad (A.30)$$

$$F_C = 1 - 0.2756\omega + 0.059035\mu_R^4 + k \quad (A.31)$$

Donde:

(Nota: μ_R y k , son válidos únicamente si se trata de gases polares)

μ = Momento dipolo (debyes)

k = Correlación para componentes polares

$$k = 0.0682 + 4.704(\text{no. OH}) \quad (A.32)$$

$$\mu_R = 131.3 \frac{\mu}{(V_C * T_C)^{1/2}} \quad (A.33)$$

$$T^* = 1.2593 T_r \quad (A.34)$$

Los datos calculados para viscosidad para cada especie se muestran en la tabla (A.4) y en la tabla (A.5), se muestran los datos calculados para la conductividad de gas por especie:

Tabla A.4. Resultados para el cálculo de viscosidad por componente.

T (°C)	T (K)	Tr CO ₂	Tr C ₂ H ₆ O	T CO ₂ *	T C ₂ H ₆ O *	Ω_V CO ₂	Ω_V C ₂ H ₆ O	H CO ₂ (μP)	η C ₂ H ₆ O (μP)	η CO ₂ (N s/m ²)	η C ₂ H ₆ O (N s/m ²)
400	673.15	0.8177	1.3098	1.0298	1.6495	1.5686	1.2634	203.096	190.638	2.03E-05	1.90E-05
450	723.15	0.8785	1.4071	1.1063	1.7720	1.5129	1.2288	218.256	203.169	2.18E-05	2.03E-05
500	773.15	0.9392	1.5044	1.1828	1.8945	1.4640	1.1987	233.217	215.334	2.33E-05	2.15E-05
550	823.15	1	1.6017	1.2593	2.0171	1.4208	1.1724	247.950	227.170	2.47E-05	2.27E-05
600	873.15	1.0607	1.6990	1.3357	2.1396	1.3826	1.1493	262.435	238.690	2.62E-05	2.38E-05
650	923.15	1.1214	1.7963	1.4122	2.2621	1.3485	1.1286	276.663	249.921	2.76E-05	2.49E-05
700	973.15	1.1822	1.8936	1.4887	2.3846	1.3180	1.1101	290.629	260.884	2.90E-05	2.60E-05
750	1023.1	1.2429	1.9909	1.5652	2.5072	1.2906	1.0933	304.332	271.601	3.04E-05	2.71E-05

Tabla A.5. Resultados para el cálculo de conductividad térmica de gas por componente.

T(°C)	T(K)	Cp CO ₂ (J/mol K)	Cp C ₂ H ₆ O (J/mol K)	CV CO ₂ (J/mol K)	CV C ₂ H ₆ O (J/mol K)	α CO ₂	α C ₂ H ₆ O
400	673.15	4.91E+01	1.21E+02	4.08E+01	1.12E+02	3.40	12.02
450	723.15	4.99E+01	1.26E+02	4.16E+01	1.18E+02	3.50	12.659
500	773.15	5.06E+01	1.31E+02	4.23E+01	1.22E+02	3.58	13.228
550	823.15	5.12E+01	1.35E+02	4.29E+01	1.27E+02	3.65	13.741
600	873.15	5.18E+01	1.39E+02	4.35E+01	1.31E+02	3.72	14.211
650	923.15	5.24E+01	1.43E+02	4.41E+01	1.34E+02	3.80	14.652
700	973.15	5.32E+01	1.46E+02	4.49E+01	1.38E+02	3.89	15.085
750	1023.1	5.42E+01	1.50E+02	4.59E+01	1.42E+02	4.01	15.532

Tr CO ₂	Tr C ₂ H ₆ O	Z CO ₂	Z C ₂ H ₆ O	ψ CO ₂	ψ C ₂ H ₆ O	λ CO ₂ (W/m K)	λ C ₂ H ₆ O (W/m K)
2.21	1.31	53.42	20.02	1.65	3.06	0.023709462	0.039479309
2.38	1.41	61.34	22.79	1.67	3.16	0.025795232	0.043515369
2.54	1.50	69.83	25.77	1.69	3.26	0.027843555	0.047449709
2.71	1.60	78.88	28.94	1.70	3.34	0.029860558	0.051278928
2.87	1.70	88.51	32.31	1.71	3.41	0.031864133	0.055019294
3.03	1.80	98.70	35.88	1.73	3.47	0.033885132	0.058707673
3.20	1.89	109.46	39.65	1.75	3.53	0.035968474	0.062402529
3.36	1.99	120.78	43.62	1.77	3.60	0.038174189	0.066185095

Este tipo de cálculos generalmente es mejor manejarlos en hojas de cálculo o software especializado, ya que son muy largos y se puede incurrir en varios errores. En el caso de las propiedades físicas en forma de mezcla, se han descrito distintos procedimientos, en este caso se usó el método de Wilke ^[29], para poder calcularlas. Este procedimiento se rige mediante las siguientes ecuaciones:

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i \eta_i}{\sum y_i \varphi_{i,j}} = \eta_{mezcla} \quad (A.35)$$

$$\varphi_{i,j} = \frac{[1 + (n_i/n_j)^{1/2} (M_j/M_i)^{1/4}]^2}{[8(1 + M_i/M_j)]^{1/2}} \quad (A.36)$$

$$\varphi_{j,i} = \varphi_{i,j} \frac{\eta_j M_i}{\eta_i M_j} \quad (A.37)$$

Calculando la conductividad térmica de la mezcla con la ecuación (A.38) y sus reglas de mezclado (A.39) y (A.40);

$$\sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum y_i A_{i,j}} = \lambda_{mezcla} \quad (A.38)$$

$$A_{i,j} = \frac{\varepsilon \left[1 + (\lambda_i / \lambda_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4} \right]^2}{[8(1 + M_i / M_j)]^{1/2}} \quad (A.39)$$

$$A_{j,i} = A_{i,j} \frac{\lambda_j M_i}{\lambda_i M_j} \quad (A.41)$$

Tabla A.5. Resultados para el cálculo de conductividad térmica de gas por componente.

Tabla A.6. Resultados para Viscosidad de mezcla.

Tabla A.7. Resultados para conductividad de mezcla.

$T (^{\circ}C)$	$T(K)$	η_{CO_2} (N s/m ²)	$\eta_{C_2H_6O}$ (N s/m ²)	Φ_{ij}	Φ_{ji}	η_{mezcla} (N s/m ²)
400	673.15	2.03096E-05	1.90638E-05	0.9472	0.8493	4.40E-05
450	723.15	2.18257E-05	2.03169E-05	0.9434	0.8383	4.76E-05
500	773.15	2.33218E-05	2.15339E-05	0.9396	0.8288	5.11E-05
550	823.15	2.4795E-05	2.27171E-05	0.9361	0.8193	5.45E-05
600	873.15	2.62436E-05	2.3869E-05	0.9328	0.8104	5.80E-05
650	923.15	2.76664E-05	2.49921E-05	0.9297	0.8023	6.14E-05
700	973.15	2.90629E-05	2.60885E-05	0.9268	0.7948	6.47E-05
750	1023.15	3.04333E-05	2.71601E-05	0.9242	0.7879	6.80E-05

Tabla A.7. Resultados para conductividad de mezcla.

λ_{CO_2} (W/m K)	$\lambda_{C_2H_6O}$ (W/m K)	A_{ij}	A_{ji}	λ_{mezcla} (W/m K)
0.0237	0.0394	0.8045	1.2799	6.76E-02
0.0257	0.0435	0.8000	1.2892	7.44E-02
0.0278	0.0474	0.7964	1.2966	8.10E-02
0.0298	0.0512	0.7938	1.3022	8.75E-02
0.0318	0.0550	0.7919	1.3062	9.39E-02
0.0338	0.0587	0.7907	1.3087	1.00E-01
0.0359	0.0624	0.7902	1.3097	1.06E-01
0.0381	0.0661	0.7905	1.3092	1.13E-01

Con esta serie de cálculos ya se tiene $\lambda_{mezcla} = K_G$. Sin embargo, se debe calcular la conductividad térmica para el sólido (K_s), en este caso es el lecho catalítico, el cual está constituido por varias especies metálicas tales como Ni_2O_3 , Co_2O_3 , Al_2O_3 , y SiO_2 . Se muestra a continuación la tabla (A.8) de resultados, de la conductividad térmica de sólidos (K_G) y

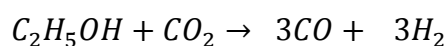
de conductividad térmica efectiva (K_{eff}). Para la conductividad térmica efectiva se obtuvo con una fracción de sólido ($\epsilon_s = 0.6156$) únicamente por contribución de los mesoporos.

Tabla A.8. Resultados para conductividad de sólidos y conductividad térmica efectiva.

$T(^{\circ}C)$	$T(K)$	$K_{sólido}$ (W/m K)	K_{eff} (W/m k)
400	673.15	12.79279518	0.93670861
450	723.15	11.48060484	0.93072658
500	773.15	10.41024958	0.92478724
550	823.15	9.531347008	0.91936909
600	873.15	8.805228848	0.91490974
650	923.15	8.20216933	0.91183992
700	973.15	7.699218937	0.91060848
750	1023.15	7.27855981	0.91170081

A.5.-Cálculo de constante de equilibrio químico y conversión al equilibrio

Antes que nada se debe mencionar que por simplicidad se tomó únicamente la reacción principal de reformación seca de etanol (DRE), la cual es la siguiente:



Primeramente se calculara la conversión en el equilibrio, iniciando con un balance de materia considerando una alimentación en exceso de CO_2 (1 mol de C_2H_5OH /3 mol CO_2).

Este balance se visualiza mejor en la tabla (A.9):

Tabla A.9. Balance de masa en función del grado de avance de la reacción.

Componente	ϑ (coef. estequiométrico)	n_i (moles iniciales)	n_R (moles en reacción)	y_i (Fracción mol)
CO	3	0	3ξ	$3\xi/4+4\xi$
H_2	3	0	3ξ	$3\xi/4+4\xi$
C_2H_5OH	1	1	$1-\xi$	$1-\xi/4+4\xi$

CO₂	1	3	3-ξ	3-ξ/4+4ξ
		Nt (moles totales)=	4+4ξ	

Para calcular las moles en cualquier instante de la reacción se usa la ecuación (A.42);

$$n_R = n_i + \varepsilon \vartheta \quad (\text{A.42})$$

Donde:

$\varepsilon = \text{grado de avance}$

$\vartheta = \text{coeficiente estequiométrico}$

Ya conociendo las fracciones mol, se tiene una expresión que relaciona la constante de equilibrio químico y las fracciones mol elevadas a su coeficiente estequiométrico, como resulta en la ecuación (A.43):

$$K_{eq} = \frac{y_{\text{productos}}}{y_{\text{reactivos}}} = \frac{y_{CO}^3 y_{H_2}^3}{y_{C_2H_6O}^1 y_{CO_2}^1} \quad (\text{A.43})$$

Acomodando los términos se llega a la ecuación (A.44):

$$K_{eq} = \frac{\left(\frac{3\varepsilon}{4+4\varepsilon}\right)^6}{\left(\frac{1-\varepsilon}{4+4\varepsilon}\right)^1 \left(\frac{3-\varepsilon}{4+4\varepsilon}\right)^1} \quad (\text{A.44})$$

Se procede a calcular la constante de equilibrio mediante la siguiente expresión:

$$\ln K_{eq} = -\frac{\Delta G_0^\circ}{RT} \quad (\text{A.45})$$

Donde el ΔG_0° y sus parametros se calculan de la siguiente forma:

$$\frac{\Delta G_0^\circ}{RT} = \frac{\Delta G_0^\circ - \Delta H_0^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{A.46})$$

$$\Delta G_0^\circ = \Delta G_{\text{productos}}^\circ - \Delta G_{\text{reactivos}}^\circ = (\Delta G_{H_2}^\circ + \Delta G_{CO}^\circ) - (\Delta H_{C_2H_6O}^\circ + \Delta H_{CO_2}^\circ) = 151342 \text{ J/mol}$$

$$\Delta H_0^\circ = \Delta H_{\text{productos}}^\circ - \Delta H_{\text{reactivos}}^\circ = (\Delta G_{H_2}^\circ + \Delta G_{CO}^\circ) - (\Delta H_{C_2H_6O}^\circ + \Delta H_{CO_2}^\circ) = 297034 \text{ J/mol}$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT = \Delta a(T - T_0) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_0^3) + \Delta d\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) \quad (\text{A.47})$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} = \Delta a\left(\ln\left(\frac{T}{T_0}\right)\right) + \Delta b(T - T_0) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - T_0^2) + \Delta d\left(\frac{1}{2T_0^2} - \frac{1}{2T^2}\right) \quad (\text{A.48})$$

Teniendo estos parametros calculados se puede proceder a calcular el ΔG_0° , este calculo se hará para un intervalo entre 200 a 700°C, lo cual permitirá calcular la constante de equilibrio y arroja los siguientes datos:

Tabla A.10. Resultados para la constante de equilibrio a distintas temperaturas

T (°C)	T (K)	$\Delta G^\circ - \Delta H^\circ / R^* T^\circ$	$\Delta H^\circ / R^* T$	Integral 1	Integral 2	ΔG°	$\ln K_{eq}$	K_{eq}
200	473.15	-58.7748	75.5088	1007.1215	2.7150	16.1474	-16.1474	9.7104E-08
300	573.15	-58.7748	62.3344	1362.9326	3.4014	2.5361	-2.5361	0.07917071
400	673.15	-58.7748	53.0743	1592.0695	3.7724	-7.1078	7.1078	1221.51823
500	773.15	-58.7748	46.2096	1712.1178	3.9403	-14.2910	14.2910	1608896.32
600	873.15	-58.7748	40.9173	1738.1064	3.9730	-19.8398	19.8398	413383475
700	973.15	-58.7748	36.7127	1683.8206	3.9149	-24.2467	24.2467	3.39E+10

Retomando los cálculos de conversión toman la siguiente forma, primeramente para la alimentación estequiométrica. Debe notarse que para la resolución de la igualdad (A.44) se requiere el uso de un método numérico para resolver la ecuación no lineal, por lo cual se usó el método Newton-Raphson para obtener los valor de ε . Debido a que es una ecuación alegebraica no lineal, se escoge el valor de ε que posea un significado físico plausible (entre 0 y 1). Despues la conversión se obtiene tras recurrir a la siguiente ecuación:

$$x_{C_2H_6O} = \frac{n_{C_2H_6O,i} - n_{C_2H_6O,R}}{n_{C_2H_6O,i}} = \frac{1 - (1 - \varepsilon)}{1} = \varepsilon \quad (A.49)$$

A.6.-Cálculo de ley de velocidad

En el caso de la formulación de la ley de velocidad, se usó un modelo tipo ley de potencias, que posee la siguiente forma:

$$-r_A = K p_{C_2H_6O}^\alpha p_{CO_2}^\beta \quad (A.50)$$

En donde puede notarse la no linealidad del modelo a utilizarse, por lo cual se optó por el método Gauss-Newton para encontrar los valores que por medio de este modelo ajusten los datos obtenidos en laboratorio. Los datos obtenidos en laboratorio fueron los mostrados en las tablas (A.11), (A.12), (A.13):

Tabla A.11. Resultados experimentales a 500°C

<i>rA (kmol/kgCat h)</i>	<i>P ETANOL (atm)</i>	<i>P CO2 (atm)</i>	<i>Flujo molar Etanol (Kmol/h)</i>	<i>%x</i>
0.016886118	0.1723	0.5876	3.72E-05	68.0562539
0.018166732	0.1862	0.4638	3.89E-05	69.994089
0.019070405	0.1942	0.5657	4.07E-05	70.2650587
0.019043137	0.1893	0.5706	4.26E-05	67.124204
0.021673563	0.1895	0.5704	4.46E-05	72.8800769

Tabla A.12. Resultados experimentales a 600°C

<i>rA (kmol/kgCat h)</i>	<i>P ETANOL (atm)</i>	<i>P CO2 (atm)</i>	<i>Flujo molar Etanol (Kmol/h)</i>	<i>%x</i>
0.021226253	0.2079	0.552	4.26E-05	74.8193615
0.020976905	0.1972	0.5827	4.45E-05	70.7595531
0.022085181	0.1973	0.5626	4.55E-05	72.8867841
0.023098479	0.2121	0.5479	4.65E-05	74.5898226
0.023867637	0.2053	0.5547	4.96E-05	72.2386106

Tabla A.13. Resultados experimentales a 700°C

<i>rA (kmol/kgCat h)</i>	<i>P ETANOL (atm)</i>	<i>P CO2 (atm)</i>	<i>Flujo molar Etanol (Kmol/h)</i>	<i>%x</i>
0.026436011	0.202	0.558	0.558	85.3674113
0.025560042	0.2188	0.5412	0.5412	79.0418987
0.025497879	0.2086	0.5514	0.5514	75.5343509
0.027379134	0.2042	0.5558	0.5558	79.3935617
0.03199421	0.2234	0.5366	0.5366	83.4863862

Se anexaron los datos de conversión de etanol, y su flujo molar debido a que para calcularse la velocidad de reacción experimental, se obtiene de la ecuación de diseño del reactor empacado (Ver capítulo (2.6), ecuación (2.5)).

Para aplicar el método de Gauss-Newton primeramente se sigue la siguiente metodología:

1. Se obtienen las derivadas parciales de la función (A.50), con respecto de K , α , y β . Para formar una matriz de estas derivadas evaluadas en las condiciones iniciales propuestas, llamada matriz Jacobiana $[Z]$.

$$[Z] = \begin{bmatrix} \frac{\partial f}{\partial K} & \frac{\partial f}{\partial \alpha} & \frac{\partial f}{\partial \beta} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \end{bmatrix}$$

2.- Después se obtiene la transpuesta la matriz Jacobiana $[Z]^T$.

3.- Se Obtiene el siguiente producto matricial:

$$[Z] * [Z]^T \tag{A.51}$$

4.- Se Obtiene la inversa de (A.51):

$$([Z] * [Z]^T)^{-1} \tag{A.52}$$

5.- Se forma un vector columna que no es otra cosa más que la diferencia entre r_A experimental, y el valor de r_A calculado, como se ve en la ecuación (A.53):

$$D = r_{Aexp} - r_{Acalc} \tag{A.53}$$

6.- Se obtiene el siguiente producto matricial:

$$[Z]^T * D \tag{A.54}$$

7.- Se calculan los nuevos valores iniciales de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} K^{i+1} &= K^i + [[[Z]^T * [Z]]^{-1} * [Z]^T * D] \\ \alpha^{i+1} &= \alpha^i + [[[Z]^T * [Z]]^{-1} * [Z]^T * D] \\ \beta^{i+1} &= \beta^i + [[[Z]^T * [Z]]^{-1} * [Z]^T * D] \end{aligned}$$

Se realiza este procedimiento tal que se pueda minimizarse la función error D^2 .

Los resultados ya fueron mostrados en el capítulo (4.5). Se debe ser cuidadoso con las condiciones iniciales proporcionadas, ya que puede incurriarse en encontrar soluciones óptimas locales, por lo cual una buena forma de encontrar valores iniciales más certeros, es usar un modelo logarítmico para linealizar la ecuación y hacer la regresión múltiple lineal. Si bien esto no da el ajuste deseado, pero de primera mano, da valores útiles para conocer las condiciones iniciales de este método.

A.7.-Solución numérica de PDE

En el capítulo (3.7.1) ya se ha explicado la forma de para discretizar los términos diferenciales, para resolver los balances de energía y masa descritos en las ecuaciones (3.3) y (3.9). A continuación se detallarán algunas consideraciones para poder manipular las PDE.

Dentro de las consideraciones realizadas para implementar diferencias finitas es establecer que los coeficientes son constantes, debido a que valores como: densidad del lecho catalítico, gasto superficial alimentado, composición inicial, masa molecular de la mezcla y, velocidad de alimentación permanecen constantes durante la operación experimental.

$$\frac{\mathcal{D}_e}{u} = A \quad (\text{A.55})$$

$$\frac{\frac{\rho_B}{G}}{\frac{P}{M}y_{A0}} = B \quad (\text{A.56})$$

$$\frac{K_e}{GC_p} = C \quad (\text{A.57})$$

$$\frac{\rho_B \Delta H}{GC_p} = D \quad (\text{A.58})$$

Por otras parte en las ecuaciones (3.3) y (3.9), son el modelo bidimensional para un reactor de lecho empacado, donde pueden estas simplificarse un poco más al eliminar los términos de dispersión axial de temperatura y conversión. Lo que resulta en las ecuaciones (A.59) Y (A.60).

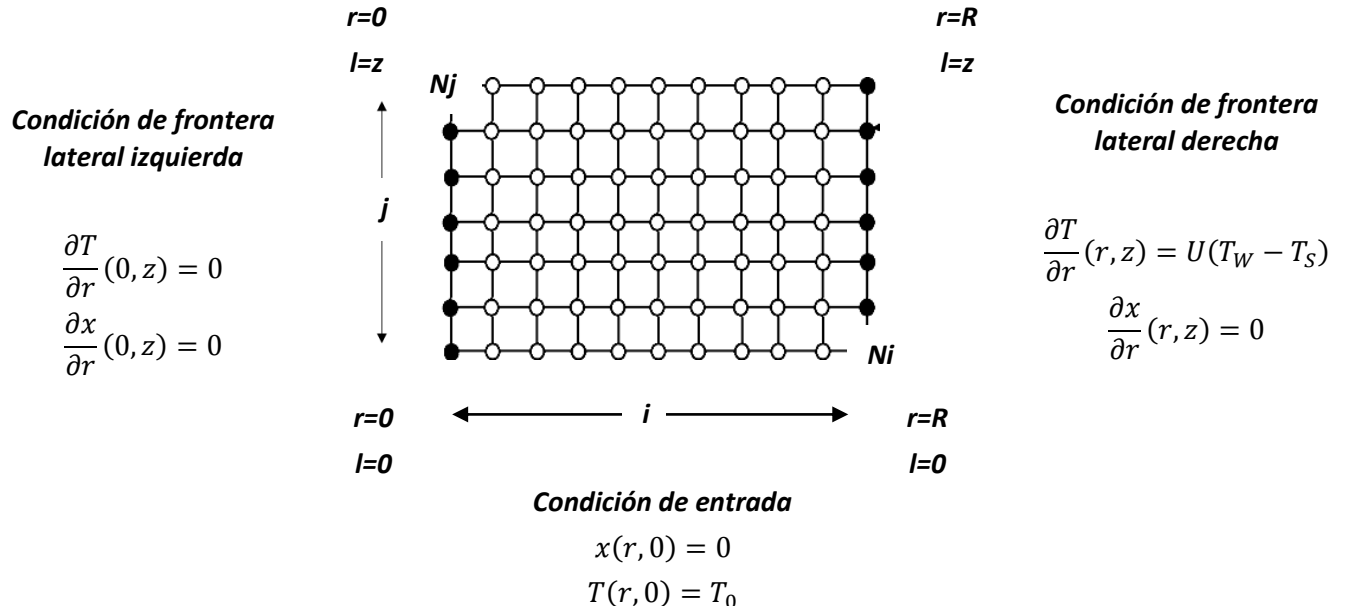
$$\frac{\partial x}{\partial z} - A \left(\frac{\partial^2 x}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} \right) - Br_p = 0 \quad (\text{A.59})$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} - C \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial r} \right) + D r_P = 0 \quad (\text{A.60})$$

La discretización de las ecuaciones diferenciales toma la siguiente forma, que es función del mallado que en la figura (A.6):

$$\frac{x_{i,j} - x_{i+1,j}}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{i+1,j} - 2x_{i,j} + x_{i-1,j}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{i+1,j} - x_{i-1,j}}{2\Delta r} \right] - B(r_{P,i,j}) = 0 \quad (\text{A.61})$$

$$\frac{T_{i,j} - T_{i+1,j}}{\Delta z} - C \left[\frac{T_{i+1,j} - 2T_{i,j} + T_{i-1,j}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{i+1,j} - T_{i-1,j}}{2\Delta r} \right] + D(r_{P,i,j}) = 0 \quad (\text{A.62})$$



Se deben estructurar las PDE, en 3 campos, el centro, los puntos intermedios centro-pared, y la pared del reactor. Por lo cual, usando las condiciones de frontera se re arreglan las expresiones de la siguiente forma:

En la siguiente figura se muestran los puntos tomados dentro de la geometría del reactor para solucionar el problema de valores en la frontera:



Punto	Color
(i, j)	Morado
(2:Ni-1,Nj)	Naranja
(Ni,1)	Amarillo
(1,Nj)	Verde
(Ni, Nj)	Rosa
(Ni-1, Nj-1)	Café
(Ni, 2:Nj-1)	Azul

- $$\frac{T_{1,1}-T_{z0}(1)}{\Delta z} - C \left[\frac{T_{2,1-2} T_{1,1} + T_{r0}(1)}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{2,1}-T_{r0}(1)}{2\Delta r} \right] + D(r_{p_{1,1}}) = 0 \quad (\text{A.64})$$

119

- Punto (2: Ni-1, Nj)

$$\frac{x_{i,1}-x_{z0}(1)}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{i+1,1}-2x_{i,1}+x_{i-1,1}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{i+1,1}-x_{i-1,1}}{2\Delta r} \right] - B(r_{P_{i,1}}) = 0 \quad (\text{A.65})$$

$$\frac{x_{i,Nj}-x_{i,Nj-1}}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{i+1,Nj}-2x_{i,Nj}+x_{i-1,Nj}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{i+1,Nj}-x_{i-1,Nj}}{2\Delta r} \right] - B(r_{P_{i,Nj}}) = 0 \quad (\text{A.66})$$

$$\frac{x_{i,j}-x_{i,j-1}}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{2,j}-2x_{(1,j)}+x_{r0}(j)}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{2,j}-x_{r0}(j)}{2\Delta r} \right] - B(r_{P_{1,j}}) = 0 \quad (\text{A.67})$$

$$\frac{x_{Ni,j}-x_{Ni,j-1}}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{rR(Nj)}-2x_{Ni,j}+x_{Ni-1,j}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{rR(Nj)}-x_{Ni-1,j}}{2\Delta r} \right] - B(r_{P_{Ni,j}}) = 0 \quad (\text{A.68})$$

$$\frac{T_{i,1}-T_{z0}(1)}{\Delta z} + C \left[\frac{T_{i+1,1}-2T_{i,1}+T_{i-1,1}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{i+1,1}-T_{i-1,1}}{2\Delta r} \right] + D(r_{P_{i,1}}) = 0 \quad (\text{A.69})$$

$$\frac{T_{i,Nj}-T_{i,Nj-1}}{\Delta z} + C \left[\frac{T_{i+1,Nj}-2T_{i,Nj}+T_{i-1,Nj}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{i+1,Nj}-T_{i-1,Nj}}{2\Delta r} \right] + D(r_{P_{i,Nj}}) = 0 \quad (\text{A.70})$$

$$\frac{T_{i,j}-T_{i,j-1}}{\Delta z} + C \left[\frac{T_{2,j}-2T_{(1,j)}+T_{r0}(j)}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{2,j}-T_{r0}(j)}{2\Delta r} \right] + D(r_{P_{1,j}}) = 0 \quad (\text{A.71})$$

$$\frac{T_{Ni,j}-T_{Ni,j-1}}{\Delta z} + C \left[\frac{T(Nj)-2T_{Ni,j}+T_{Ni-1,j}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{rR(Nj)}-T_{Ni-1,j}}{2\Delta r} \right] + D(r_{P_{Ni,j}}) = 0 \quad (\text{A.72})$$

- Punto (Ni, 1)

$$\frac{x_{Ni,1}-x_{z0}(Ni)}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{rR(1)}-2x_{Ni,1}+x_{Ni-1,1}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{rR(1)}-x_{Ni-1,1}}{2\Delta r} \right] - B(r_{P_{Ni,1}}) = 0 \quad (\text{A.73})$$

$$\frac{T_{Ni,1}-T_{z0}(Ni)}{\Delta z} + C \left[\frac{T_{rR(1)}-2T_{Ni,1}+T_{Ni-1,1}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{rR(1)}-T_{Ni-1,1}}{2\Delta r} \right] + D(r_{P_{Ni,1}}) = 0 \quad (\text{A.74})$$

- Punto (1, Nj)

$$\frac{x_{1,Nj}-x_{1,Nj-1}}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{2,Nj}-2x_{1,Nj}+x_{r0}(j)}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{2,Nj}-x_{r0}(j)}{2\Delta r} \right] - B(r_{P_{1,Nj}}) = 0 \quad (\text{A.75})$$

$$\frac{T_{1,Nj}-T_{1,Nj-1}}{\Delta z} + C \left[\frac{T_{2,Nj}-2T_{1,Nj}+T_{r0(j)}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{2,Nj}-T_{r0(j)}}{2\Delta r} \right] + D \left(r_{p1,Nj} \right) = 0 \quad (A.76)$$

- Punto (Ni, Nj)

$$\frac{x_{Ni,Nj}-x_{Ni,Nj-1}}{\Delta z} - A \left[\frac{x_{rR(Nj)}-2x_{Ni,Nj}+x_{Ni-1,Nj}}{(\Delta r)^2} + \frac{x_{rR(Nj)}-x_{Ni-1,Nj}}{2\Delta r} \right] - B \left(r_{pNi,Nj} \right) = 0 \quad (A.77)$$

$$\frac{T_{Ni,Nj}-T_{Ni,Nj-1}}{\Delta z} + C \left[\frac{T_{rR(Nj)}-2T_{Ni,Nj}+T_{Ni-1,Nj}}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{rR(Nj)}-T_{Ni-1,Nj}}{2\Delta r} \right] + D \left(r_{pNi,Nj} \right) = 0 \quad (A.78)$$

Donde T_{rR} , y x_{rR} , son obtenidas de las condiciones de frontera (3.6) y (3.9). En el caso en particular de T_{rR} , se conocen tanto el coeficiente global de transferencia global de transferencia de calor (U), y las temperaturas tanto de la pared como la inicial (T_w y T_0). Este problema de valores en la frontera, se resolvió usando MATLAB®, mediante el comando fsolve, debido a que las ecuaciones discretizadas, requieren únicamente tratamiento algebraico para su resolución.

A.8.- Relación de alimentación

Es de vital importancia el control de las variables de operación en esta reacción químico, debido a que se desea obtener la mayor cantidad de etanol posible, y no usar condiciones tan severas de temperatura y presión. A nivel de laboratorio, lo que se hizo fue controlar la relación molar de alimentación. Una forma de hacerlo fue mediante el control de la temperatura del saturador de etanol. Las relaciones recomendadas para esta reacción han sido hechas por K. De Oliviera ^[48], que sugiere que entre 1.5 y 3 (mol CO₂/mol C₂H₆O), Después de este rango, se favorecen otras reacciones tales como la formación de coque, e incluso el RWGS.

La relación ocupada en este caso, fue de 3 mole CO₂: 1 mol C₂H₆O. Esta se calculó a partir de la presión de vapor del etanol, relacionada con el flujo volumétrico del CO₂. El gas de arrastre en este caso será el mismo CO₂.

En la tabla (A.12), pueden observarse los parámetros necesarios para calcular la presión de vapor, y el flujo molar de etanol:

$$\log_{10} P_{vap} = A - \frac{B}{T+C} \quad (A.79)$$

$$\left[\frac{\text{mol}}{\text{s}} \right] = \frac{P_{vap} * u}{R * T} \quad (\text{A.80})$$

Tabla A.12. Parámetros para el cálculo de la presión de vapor del etanol

Etanol	
Temperatura (°C)	48
Temperatura (K)	321.15
Flujo volumétrico de etanol (ml/s)	1
Presión de Vapor(Bar)	0.251988732
Presión de Vapor(atm)	0.248693543
Constantes de Antoine para Etanol	
A	4.92531
B	1432.526
C	-61.819
Constante de gases ideales 'R'(atm*l)/(mol*K)	0.08205
Flujo molar etanol (Mol/s)	9.43796E-06
Flujo molar etanol (kmol/h)	3.39766E-05

Tabla A.13. Parámetros para el cálculo de flujo molar etanol

CO₂	
Fv (ml/min)	41.5
Densidad (g/ml)	0.001842
Fm (g/min)	0.076443
PM (g/mol)	44.01
Fmol (mol/min)	0.001736946

Tabla A.14. Parámetros para el cálculo de relación de alimentación

Datos de mezcla	C2H6O	CO2	TOTAL
Flujos molares (mol/s)	9.43796E-06	2.89491E-05	3.83871E-05
Flujos molares (kmol/s)	9.43796E-09	2.89491E-08	3.83871E-08
Fracciones mol 'yi'	0.245862986	0.754137014	1
Relación de alimentación 'R'	3.067306015		
pi (atm)	0.186855869	0.573144131	0.76
PT (atm)	0.76		

A.8.- Evaluación en reactor diferencial

Se realizó un barrido de temperatura de 600 a 800°C, al catalizador en polvo, para poder medir la velocidad de reacción sin resistencia la transferencia de masa ni calor. Esto se debe a que de esta forma puede aseverarse que el catalizador expone todos sus sitios activos, y que la porosidad del catalizador no genera limitaciones por difusión. El factor de efectividad no isotérmico también pudo medirse aquí, al probar los datos obtenidos con el modelo cinético de ley de potencias. A continuación se muestra la figura (A.8) el barrido de temperatura hecho al catalizador en forma de polvo:

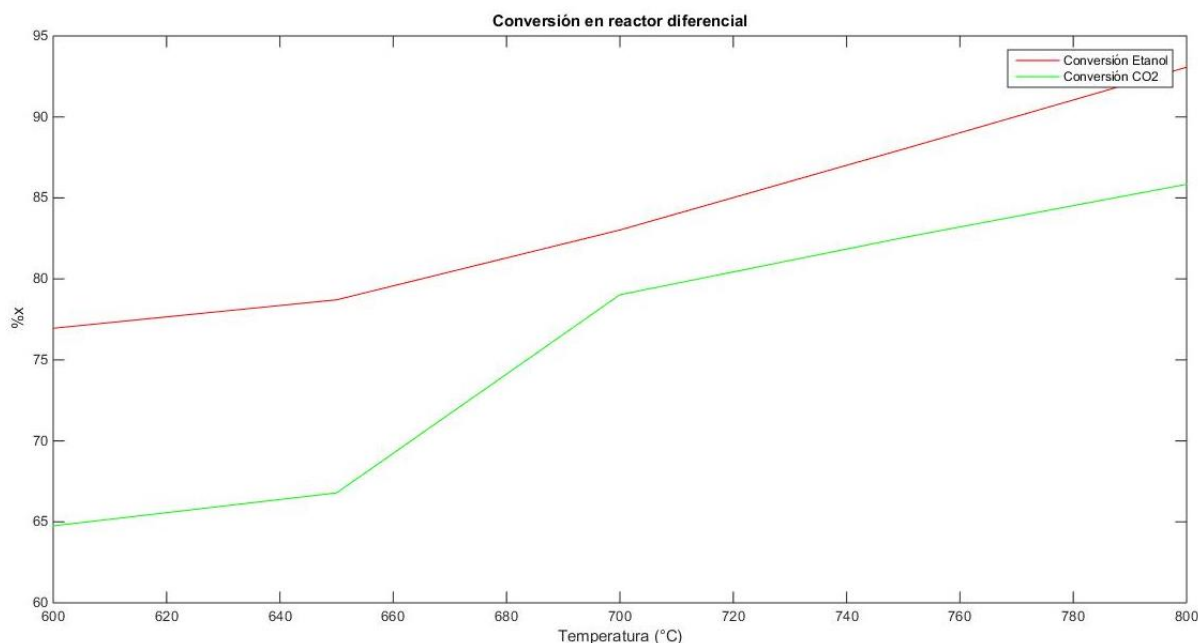


Figura A.10. Barrido de temperatura en reactor diferencial (600-800°C)

Tabla A.15. Condiciones de reacción en reactor integral

Condiciones de reacción cat 10%Ni-4.5%Co HDT para DRE	Valor
Temperatura de reducción	450°C
Flujo de H2 (ml/min)	40
Peso de Catalizador W (Kg cat)	0.0015
Flujo de N2 (ml/min)	60
Flujo molar de etanol (kmol/h)	8.66E-05
Espacio tiempo (Kg cat *h/Kmol)	1.73E+01
Volumen del reactor (m³)	0.000046
Flujo volumétrico (m³/h)	0.0036
Espacio velocidad (Kmol/Kg cat*h)	5.77E-02
Área del reactor (m²)	0.004315
Velocidad (m/s)	0.83429896

Tabla A.16. factores de efectividad

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>η (Factor de efectividad no isotérmico)</i>
600	0.687239343
650	0.619791107
700	0.590293483

Referencias Bibliográficas

- [1] S.Yuminoa, T. Uchidaa, " *M. of global warming, m. of UHIs, and adaptation to urban warming*". J. of Sustainable Cities and Society 19 (2015) 236–249
- [2] Programa Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), GEO-5, Cap. 2; Atmósfera pag. 32 (2011), Edit. Novo Art, S.A.
- [3] Programa Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), GEO-5, Cap. 2; Atmósfera pag. 52, Editorial Novo Art, S.A.
- [4] O. Davidson, H. C. Coninck, International Panel for Climate Change (IPCC), " *Sources of CO₂* ", *Carbon Dioxide Capture and Storage*", Cambridge Univ. 2005, pp 55-62.
- [5] T. LeValley, " *Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift*", Energy (2015), pp. 261-274
- [6] C. Crisafulli, S. Scirè, S. Minicò, L. Solarino " *Ni–Ru bimetallic catalysts for the CO₂ reforming of methane*" Applied Catal. , 225 (2002) pp. 98- 106
- [7] S. Sumrunronnasak, S. Tantayanon, " *Improved hydrogen production from dry reforming reaction using a catalytic packed-bed membrane reactor with Ni-based catalyst*" . J of chem. reactor eng., 12 (2010), pp. 534-542"
- [8] Contreras JL, et al., " *Equilibrium composition of ethanol steam reforming reaction to produce H₂ applied to Ni, Co and Pt/hydrotalcite WOX catalysts*", Int. J. of Hydrogen Energy (2014), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.04.080>
- [9] J.R. Rostrup-Nielsen, " *Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalysts*" Adv. Catal. 47 (2002) 65-139
- [10] J.R. Rostrup-Nielsen, " *Aspects of CO₂-reforming of Methane*" Gas conv. (1994) 25 - 42
- [11] Giselle D.B. Nuernberg, Edson L. Foletto, " *Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate*" J. of Power sources 208 (2012) 409-414
- [12] V.S. Yaliwal , N.R. Banapurmath, " *Utilization of hydrogen in low calorific value producer gas derived from municipal solid waste and biodiesel for diesel engine power generation application*", R. Energy 99 (2016) 1253-1261

- [13] Juan Roberto Lozano-Maya *"Looking through the prism of shale gas development: Towards a holistic framework for analysis"*, E. Research & Social Science
- [14] E. Naasar, M. R., *"Synthesis of mesoporous nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel via surfactant assisted precipitation route"*, Spectrochimia Acta Part A (2014) pp. 329-334
- [15] A. Serrano-Lotina, L. Daza *"Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas"*, Int. Journal of hydrogen energy 39 (2014) 4089-4094
- [16] J.H Edwards, *"Dry reforming"* Fuel Proc. Tech. 42(1995), pp. 269-289
- [17] M. Vannice, *"CO₂ reforming of CH₄"* Applied Catal. 142 (1996) pp. 97-122
- [18] J., L., Contreras, M. A. Ortiz(2010). *"Tungsten Effect Over Co-hydrotalcite Catalysts to Produce Hydrogen from Bio-ethanol"*. Journal of New Materials and Electrochemical Systems, 13, 253-259.
- [19] S. Zhao, W. Cai, *"Syngas production from ethanol dry reforming over Rh/CeO₂ catalyst"*, J. of Saudi Chemical Society (2017), 892.
- [20] J. Hunt, A. Ferrari, *"Microwave-Specific Enhancement of the Carbon–Carbon Dioxide (Boudouard) Reaction"*. J. of Physical Chemistry, (2013), pp 26871-26880.
- [21] Cavallaro S, Freni S. *"Ethanol steam reforming in a molten carbonate fuel cell: a preliminary kinetic investigation. International Journal of Hydrogen"*. Energy 1996; 21(6):465–9.
- [22] Charles G. Hill, Tratcher W. Root. *"Introduction to Chemical Engineering Kinetics"*, Wiley 2nd Edit. ISBN 0-471-39609-5. (1976) pp (5) Printed in the United States of America
- [23] X.S. Wu, S. Kawi, *"Rh/Ce-SBA-15: Active and stable catalysts for CO₂ reforming of ethanol to hydrogen"*, Catal. Today. 148 (2009) 251-259.
- [24] K.J. Puolakka, *"A.O.I. Krause, Combined CO₂ reforming and partial oxidation of fuel Compounds"*, Catal. Lett. 116 (2007) 87-93.

- [25] J., D., Holladay, J., Hu, D., L., King, Y., Wang (2009). "An overview of hydrogen production technologies." *Catalysis Today* 139, 244-260.
- [26] Fabien Aupretre, Claude Descorme, Daniel Duprez (2002). "Bio-ethanol catalytic steam reforming over supported metal catalysts". *Catalysis Communications*, 3, 263-267.
- [27] José Comas, Fernando Mariño, Miguel Laborde, Norma Amadeo (2004). "Bio-ethanol steam reforming on Ni/Al₂O₃ catalyst". *Chemical Engineering Journal*, 98, 61-68.
- [28] Frank, K., D, Yogi Goswami, (2007). "Handbook of Energy Efficiency and Renewable Energy". CRC Press Taylor & Francis Group.
- [29] Poling, B. E.; Prausnitz, J. M.; O'Connell, J. P. "The properties of gases and liquids", 5th ed., New York, McGraw-Hill, 2001
- [30] H. Scott Fogler "Elementos de ingeniería de las reacciones químicas", 4ª ed. - - Editorial Prentice Hall - ISBN 970-26-1198-9 - Fecha de edición: 2008.
- [31] Norsk Hydro ASA, NO-0246 Oslo, Norway.
- [32] Institute for Energy Technology, "Hydrogen production and storage R&D priorities and GAP'S" .PO Box 40, NO-2027 Kjeller, Norway.
- [33] U.S. Environmental Protection Agency, *Carbon Dioxide as a Fire Suppressant: Examining the Risks*, February 2000
<http://www.epa.gov/Ozone/snap/fire/co2/co2report.pdf>
- [34] Brown, Daryl. (2016). U.S. and World H₂ ,Production 2014. CryoGas International.
- [35] Beilstein "CO₂ chemistry". *Org. Chem.* 2015, 11, 675-677
- [36] Wendt, H. "Water splitting methods, In *Hydrogen as an energy carrier*", C.-J Winter and J. Nitsch, eds.(1988), pp. 166-238. Springer. Berlin.
- [37] A.K. Fujishima, K. Honda, *Nature* 1972, 238, 37

- [38] Bolton, J. R., Strickler, S. J., and Connolly, J. S. (1985). *"Limiting and realizable efficiencies of solar photolysis of water"*. Nature, 316, 495-500.
- [39] Weber, M. F. and Digman, M. J. (1984). *"Efficiency of splitting water with semiconducting photo electrodes"*. J. of Electrochemical Society, 131, 1258-1265.
- [40] S. Sengodana, R. Lana., *"Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications"*. Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 761–780.
- [41] Christensen T.S. and Primdahl I.I., *"Improve syngas production using autothermal reforming"*, Hydrocarbon Processing March 1994:39–46.
- [42] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Gas Production, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002, <http://www.wileyvch.de/contents/ullmann/contents.html>
- [43] Jens R., Rostrup-Nielsen, Jens Sehested *"Steam Reforming for Hydrogen. The Process and the Mechanism"*, Fuel Chemistry Division Preprints 2003, 48(1), 218
- [44] J. C. Molburg, R. Doctor, *"Hydrogen from Steam-Methane Reforming with CO₂ Capture"*, 20th Annual International Pittsburgh Coal Conference, 2003 Pittsburgh.
- [45] T. Wurzel, S. Malcus, L. Mleczko *"Reaction engineering investigations of CO₂ reforming in a fluidized-bed reactor"* Chem. Eng. Sci. 55 (2000), pp. 3955–3966
- [46] T. LeValley, *"Development of catalysts for hydrogen production through the integration of steam reforming of methane and high temperature water gas shift"*, Energy (2015), pp. 261-274
- [47] B. Smith, M. Loganathan†, M. S. Shantha *"A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics"* int. J of chem. reactor eng., 8(2010), pp. 362-370
- [48] K. De Oliveira-Vigier, N. Abatzoglou. *"Dry-Reforming of Ethanol in the Presence of a 316 Stainless Steel Catalyst"*. The Canadian J. of chem. Eng. Vol. 83, (2005)
- [49] S.Y. Foo, C.K. Cheng, T.-H. Nguyen, A.A. Adesina, *"Kinetic study of methane CO₂ reforming on Co–Ni/Al₂O₃ and Ce–Co–Ni/Al₂O₃ catalysts"*, Catal. Today 164 (2011) 221–226.

- [50] Mardelly K. Montañez, Rafael Molina, Sonia Moreno (2014). *"Nickel catalysts obtained from hydrotalcites by coprecipitation and urea hydrolysis for hydrogen production"*. Int. J. of Hydrogen Energy, 39, 8225–8237.
- [51] Mills, S. J., Christy, A.G., Genin, J.M.R., Kameda, T. y Colombo, F. (2012). *"Nomenclature of the hydrotalcite super group: natural layered double hydroxides."* Min. Mag. 76, 1289- 1336.
- [52] Jackson, S.D. y Hargreaves, J.S.J. (2009). *"Metal Oxides Catalysis"*, Editorial Wiley VCH, Germany, Pp 421-423.
- [53] M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, *"Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts"*, Catalysis Today (2003) 299–314
- [54] Pablo García Triñanes, 2010. *"Avances en aglomeración y compactación de partículas"*. Tesis Doctoral. Universidad de Santiago de Compostela, España.
- [55] Mort P. (2005) *"Scale-up of binder agglomeration processes"*. Powder Technology. 150, 86-103
- [56] Iván R. Cervantes, (2016). *"Modelado de reactor de lecho empacado para la producción de hidrógeno a partir de bio-etanol"*. Tesis de Maestría, UAM-Azcapotzalco, México.
- [57] Figueroa A. Anabel, (2014). *"Síntesis de catalizadores Ni-Co/Hidrotalcitas para la producción de hidrógeno a partir de bio-etanol"*. Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, México.
- [58] Iván R. Sánchez, (2016). *"Síntesis de catalizadores bimetálicos Ni-Cu/MgAl₂O₄ para la reformación de metano con CO₂"*. Tesis de Licenciatura, ESIQIE-IPN, México.
- [59] Yiwei Zhang, Yuming Zhou, *"Effect of Alumina Binder on Catalytic Performance of PtSnNa/ZSM-5 Catalyst for Propane Dehydrogenation"*. Ind. Eng. Chem. Res. 2006, 45, 2213-2219.

- [60] Jennipher Pérez Cabrera, (2016). *"Efecto del silicio sobre la resistencia mecánica a la compresión de esferas de Gamma-Alúmina"*. Tesis de Licenciatura, UAM-Azcapotzalco, México.
- [61] Abu-Eishah, Samir, *"Correlations for the Thermal Conductivity of Metal Oxides, Ceramic and Insulating Materials as a Function of Temperature"*. Int. Conference on Thermal Eng. Theory and Applications. January (2006), Al Ain, United Arab Emirates.
- [62] C. H. Bartholomew, R. J. Farrauto. (2006). *"Fundamentals of Industrial Catalytic Processes"*. Second Edition. John Wiley.
- [63] Guil R. Navarro, R.M,Peña, Fierro J.L. *"Hydrogen Production by oxidative etanol reforming on Co,Ni and Cu ex-hidrotalcite catalysts"*.
- [64] Imbert F.E., Gonzáles Cortés. *"Taller de caracterización básica de materiales catalíticos y adsorbentes CYTED"*. PDVSA- Intevep. Mérida, Venezuela (2000) pp(104-105)
- [65] Smith J. M., (1991). *"Chemical Engineering's Kinetics"*. Mc Graw-Hill.
- [66] Bird, R. Byron, Stewart, Warren E., & Lightfoot, Edwin N., *"Transport Phenomena"*, 2nd. Ed. USA, John Wiley & Sons, 2002.
- [67] P. Ahuja, *"Introduction to numerical methods in chemical engineering"*. PHI Learning Private Limited, New-Delhi 110001, 2010.
- [68] S. Timothy, *"Numerical Analysis"*. 2nd. Ed. USA, Pearson Education, 2012.